



(19)

(11) Publication number:

63171678 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(51) Int'l. Cl.: B05D 7/00 A61K 7/00 A61K 7/02 A61K 47/00 A61K 47/00 B01J 20/26 B05D 7/24 B32B 27/00 C08K 9/06 C08K 9/06 C09C 3/12 C09C 3/12 C09D 7/12 C12N 11/08 G01N 30/48

(21) Application number: 62000218

(22) Application date: 06.01.87

(30) Priority:

(43) Date of application publication: 15.07.88

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: SHISEIDO CO LTD

(72) Inventor: KUTSUNA YUTAKA
SUHARA TSUNEO
FUKUI HIROSHI
NAKANO MASAKIYO
OGAWA TAKASHI
NAKADA OKITSUGU
OTSU YUTAKA

(74) Representative:

(54) REFORMED SOLID MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: To eliminate the surface activity of a solid material carrying a silicone polymer film, by binding a spacer chemical material which reacts with the reactive part of the silicone polymer and can be combined with an Si atom to the polymer film.

CONSTITUTION: The whole surface of the solid material such as powder is coated with the film of the silicone polymer contg. at least one reactive part which is the Si-H part or its derivative part. The solid material is then treated with the spacer compd. contg. one Si binding part which reacts with the reactive part and can be combined with the Si atom and at least one part capable of being chemically modified to allow the Si binding part to react with the reactive part, and the spacer compd. is bound to the silicone polymer film. The part capable of being chemically modified is then modified, a functional part is introduced to eliminate the surface activity, and the generation of hydrogen due to the coexistent water and alcohol from the surface can be avoided.

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑰ 特許出願公開
 ⑱ 公開特許公報 (A) 昭63-171678

⑤Int.Cl.
 B 05 D 7/00
 A 61 K 7/00
 7/02

識別記号 庁内整理番号 ④公開 昭和63年(1988)7月15日
 K-8720-4F
 7306-4C
 7306-4C ※審査請求 未請求 発明の数 1 (全46頁)

⑨発明の名称 改質固体材料

⑩特 願 昭62-218
 ⑪出 願 昭62(1987)1月6日

⑫発明者 姓 名 裕 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
 ⑬発明者 須原 常夫 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
 ⑭発明者 福井 寛 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
 ⑮発明者 中野 幹清 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
 ⑯出願人 株式会社資生堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号
 ⑰代理人 弁理士 青木 朗 外5名

最終頁に続く

明細書の内容(変更なし)

明細書

1. 発明の名称

改質固体材料

2. 特許請求の範囲

(a) SI-H部分またはその誘導体部分である反応性部分少なくとも1個を含むシリコーンポリマー皮膜を表面上に担持した固体材料を調製し、

(b) 前記反応性部分と反応してそのSI原子と結合することのできるSI結合性部分少なくとも1個および化学修飾受容部分少なくとも1個をもつスペーサー化合物で前記工程(a)の固体材料を処理し、前記反応性部分と前記SI結合性部分とを反応させて前記スペーサー化合物をシリコーンポリマー皮膜に結合させ、そして

(c) 前記化学修飾受容部分を化学修飾して機能性部分を導入させてなる。

機能性部分をもつシリコーンポリマー皮膜を表面上に担持した改質固体材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、機能性部分少なくとも1個をもつシリコーンポリマーの皮膜を表面上に担持した改質固体材料に関する。特に本発明は、固体材料の好ましくは実質的に全表面上をまず特定のシリコーンポリマーの皮膜で被覆し、続いてそのシリコーンポリマーにスペーサー化合物を結合し、更にこうして導入したスペーサー基の化学修飾受容部分を化学修飾して機能性部分を導入することによって、その固体材料の表面活性を消失させ、共存する水やアルコールによる表面からの水素の発生を回避し、更に機能性部分を適切に選択することにより各種の機能(液体クロマトグラフィー用充填剤、固定化酵素用担体等)を付与させることのできる改質固体材料に関する。

本発明が対象とする固体材料は、常温で固体でありさえすれば、寸法、形状および材質は問わない。従って、0.02μm程度の超微粉体から、のオーダーの粉体、そしてのオーダーま

たはそれ以上の大きさの物体が含まれる。また、本発明の固体材料の形状としては、粉末状、細錐状、シート状、塊状等が含まれる。更に、多孔質体、チューブ、スポンジ、フィルム、皮膜、ピーズ、薄片等であることができる。また、1種以上の材料の凝聚体、成形体もしくは造形体、または複合体等も含まれる。材質もまた任意である。例えば、無機材料（例えば、金属およびその誘導体（例えば金属酸化物）、塗料、セラミックス、コンクリート、ガラス）および有機材料（例えば、生体物質（生体高分子例えば木材、セルロース等、生体低分子等）、合成物質、有機顔料等）が含まれる。

本発明の固体材料は例えば流体透過材（例えばモノリス担体または多孔質体）である。前記の流体透過材は例えばセラミックス（例えば活性アルミナ、コーディエライト等）、メタル（アルミニ合金、鉄、ステンレススチール等）、生体高分子（セルロース、キチン等）、カーボンまたはガラスからなる。前記の流体透過材は、通常 0.001～

1000 μm、好ましくは 0.01～300 μm、更に好ましくは 0.01～10 μm の口径の多数の透過口を備えている。形状は一般にシート状、円筒状または板状である。

本発明の固体材料には粉体が含まれる。本明細書において「粉体」とは、0.02 μm 程度（超微粉体）から 10 mm 程度の物体を意味する。

本発明の固体材料には前記の流体透過材および粉体の他に多くの態様が考えられる。以下、主に粉体（場合により、流体透過材）に沿って本発明を説明するが、これは説明の便宜のためであり、本発明を限定するものではない。

本発明による改質粉体は、それと共存する香料、油分または樹脂を変性または分解しない。従って、変質、変異および変色等の問題を起こさずに、例えば、化粧品、医薬品、樹脂組成物、塗料、インキ、絵の具、装飾品、芳香剤、磁性材料、固定化酵素、液体クロマトグラフィー用充填剤および医療材料の分野で使用することができる。更に、粉体を被覆するシリコーンポリマー皮膜中に含まれ

るSi-H部分が実質的に無くなるかあるいは大幅に減少するので、例えば乳化系中に有効に配合することができる。また、各種の機能をもつ複合材料を提供することもできる。

〔従来の技術〕

粉体に官能基を導入する場合には、一般にシランカップリング剤が使用される。例えばシリカはシランカップリング剤で簡単に処理することができる。しかし、亜鉛華や二酸化チタンのようにシランカップリング剤で処理しにくいものもある。更に、シランカップリング剤を例えば金属酸化物に導入する場合には、金属酸化物の表面上に存在するOH基とシランカップリング剤とを反応させる。従って、シランカップリング剤によって導入される官能基は金属酸化物に強固に結合することができない。更に、シランカップリング剤で処理すると、金属酸化物の実質的に全表面を被覆したシリコーンポリマーを得ることはできない。従って、金属酸化物の金属原子が表面に露出し、表面

活性を充分に封鎖することはできない。従って、シランカップリング剤で処理した金属酸化物は、これを例えば化粧料等に配合すると変質や変異等の問題を起こすことがある。更に、疎水性は若干あるものの、分散性をコントロールすることはできない。

本発明者らは、前記の欠点を解消する次の手段を見出し、その手段を別途出願の特開昭61-178269号「改質粉体」に記載した。すなわち粉体表面をSi-H部分をもつシリコーンポリマー皮膜で被覆し、更にSi-H部分にペンドント基を付加させてなる改質粉体によって前記の欠点を解消することができる。

シリコーンポリマーで被覆した後でペンドント基を付加する処理は、粉体の本来の性質を維持したまま、改良された性質（例えば、疎水性、安定性）をもち、しかも粉体の表面活性を消失させ（すなわち、共存する他の成分の変質または分解を起こさない）、例えば乳化系に配合することのできる改質粉体を与える点で有利である。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、ペンドント基導入用の化合物には非常に高価なものがあること、酸性または塩基性官能基を含むペンドント基はシリコーンポリマーのSi-H部分を加水分解するため付加反応を阻害することがあること、沸点の低いペンドント基の付加反応は加圧系で実施することがあること、また重合性の高いペンドント基を付加すると改質粉体の一部が強く凝聚することがあること等、更に改良が望まれる点もあった。

従って、本発明の目的は、従来技術の欠点を解消するだけでなく、本発明者等による前記発明の改良を提供することにある。すなわち、本発明の目的は、粉体等の固体材料の本来の性質を維持したままで、十分に改良された性質をもち、しかも粉体等の固体材料の表面活性を消失させ、更に工業的に有利な方法で製造することのできる改質固体材料を提供することにある。

では、固体材料の好みは実質的に全表面上にシリコーンポリマーの皮膜を任意の方法で形成する。その際、シリコーンポリマー皮膜上に反応性部分（すなわち、第2段階で使用するスペーサー化合物のSi結合性部分と反応することができる部分）を用意する必要がある。

統いて第2段階（前記工程（b））では、第1段階で用意したシリコーンポリマー皮膜上の反応性部分に対応するSi結合性部分と、第3段階で実施する目的の化学修飾に適した化学修飾受容部分とをもつスペーサー化合物を選び、これを前記シリコーンポリマー皮膜に結合させ、前記スペーサー化合物の残基であるスペーサー基を前記シリコーンポリマー皮膜上に導入する。

更に、第3段階（前記工程（c））では、前記スペーサー基中に存在する化学修飾受容部分を化学修飾して、任意所望の機能をもつ改質固体材料が得られる。

以下、本発明を詳述する。

本発明で改質される粉体は、特に制限されない。

(問題を解決するための手段)

前記の目的は、

(a) Si-H部分またはその誘導体部分である反応性部分少なくとも1個を含むシリコーンポリマー皮膜を表面上に担持した固体材料を調整し、

(b) 前記反応性部分と反応してそのSi原子と結合することのできるSi結合性部分少なくとも1個および化学修飾受容部分少なくとも1個をもつスペーサー化合物で前記工程（a）の固体材料を処理し、前記反応性部分と前記Si結合性部分とを反応させて前記スペーサー化合物をシリコーンポリマー皮膜に結合させ、そして

(c) 前記化学修飾受容部分を化学修飾して機能性部分を導入させてなる、

機能性部分をもつシリコーンポリマー皮膜を表面上に担持した改質固体材料によって達成することができる。

本発明は、前記工程（a）～（c）で任意の固体材料を順々に処理して固体材料の表面を改質するものである。まず第1段階（前記工程（a））

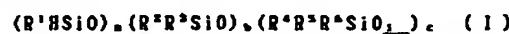
その粉体の代表例としては、無機顔料、金属酸化物、金属水酸化物、有機顔料、パール光沢材料、ケイ酸塩鉱物、多孔質材料、カーボン、金属、生体高分子、雲母および複合粉体が含まれる。これらの粉体は、1種類で処理しても、または複数種類を組合せて処理してもよい。更に、これらの粉体1種またはそれ以上の凝聚体、成形体、あるいは造形体を処理することもできる。更に、本発明で処理される粉体は、その上にまたはその中に他の物質（例えば、着色剤、UV吸収剤、医薬品、各種添加剤）を含有していてもよい。

本発明による改質の第1段階においては、反応性部分少なくとも1個をもつシリコーンポリマーの皮膜で粉体を被覆する。

本明細書において、シリコーンポリマー皮膜上の「反応性部分」はSi-H部分またはその誘導体部分からなる。Si-Hの誘導体部分には、例えばSi-Hを加水分解して生成するSi-OH部分、またはSi-OH部分を更にハロゲン化して生成するSi-ハロゲン部分がある。

第1段階の被覆工程においては、反応性部分少なくとも1個をもつシリコーンポリマーの皮膜を粉体表面上に形成することができる限り、任意のシリコーン化合物を使用することができる。

第1段階の被覆工程においては、Si-H部分少なくとも1個をもつシリコーン化合物を使用することができ、好ましくは一般式



(式中、R¹、R²およびR³は相互に独立に水素原子であるかまたはハロゲン原子少なくとも1個で置換されていることのある炭素数1～10の炭化水素基であるが、但し、R¹とR²とR³とが同時に水素原子であることはないものとし、そしてR⁴、R⁵およびR⁶は相互に独立に水素原子であるかまたはハロゲン原子少なくとも1個で置換されていることのある炭素数1～10の炭化水素基であり、aは0または1以上の整数であり、bは0または1以上の整数であり、cは0または2であるが、但しcが0である場合にはaとbとの和が3以上の整数であるものとし、そしてa +

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、aおよびbは前記と同じ意味であり、cは2であるが、好ましくはR¹～R⁶が相互に独立に炭素数1～4個の低級アルキル基またはアリール基（例えばフェニル基）である）
で表される鎖状シリコーン化合物である。

本発明による改質の第1段階の被覆工程は、各種の方法（従来の被覆方法も含めて）によって実施することができる。

例えば、高分子シリコーン化合物を有機溶媒（例えば、クロロホルム、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、アセトン）と溶解し、この中に粉体を分散させて分散液を調製し、この分散液を加熱して溶媒を蒸発させ、粉体表面上に皮膜を形成させることによってシリコーンポリマーの皮膜で粉体を被覆することができる。更に、前記の分散液をスプレードライヤーで乾燥することによって皮膜を形成することもできる。あるいは、前記高分子シリコーン化合物の貧溶媒の中に前記分散液を注入か、もしくはその分散液中に貧溶媒を注いで粉

b + c の最大値は10,000であるものとする）のシリコーン化合物を使用することができる。前記式(I)において基R¹～R⁶は各々、各繰返し単位において各々異なるものであることができる。

前記式(I)のシリコーン化合物は2種の群からなる。第1の群は、前記式(I)においてc = 0の場合に相当し、一般式



(式中、R¹、R²、R³、aおよびbは前記と同じ意味であるが、好ましくはR¹、R²およびR³が相互に独立にハロゲン原子少なくとも1個で置換されていることのある炭素数1～4の低級アルキル基またはアリール基（例えばフェニル基）であり、aとbとの和は3以上である）
で表される環状シリコーン化合物である。

前記式(I)のシリコーン化合物の第2の群は、前記式(I)においてc = 2の場合に相当し、一般式



体表面上に不溶化シリコーン化合物を付着させることによって粉体の被覆を実施することができる。

前記の被覆処理は、液体状の高分子シリコーン化合物と粉体とを例えばボールミルの中でメカノケミカルに処理することによって実施することができる。

更に、in situ 重合法のように、粉体の表面上において触媒の存在下でシリコーン化合物モノマーを重合させることによってシリコーンポリマーの皮膜で粉体をカプセル化することができる。

別法として、本発明による改質の第1段階の被覆工程を、改質すべき粉体の実質的に全表面上に広く分布する活性点を利用して実施することができる。本明細書において「活性点」とは、シロキサン結合(Si-O-Si)またはSi-H(ヒドロシリル)基をもつシリコーン化合物の重合を触媒することができる部位であり、例えば、酸点、塩基点、酸化点または還元点を意味する。

活性点を利用する被覆工程においては、シリコ

ーン化合物を、それ自体の蒸気の形、適当な溶媒に溶かした溶液の形、またはそれ自体の液体の形で、前記の各種粉体と接触させ、粉体の表面上で重合させることができる。

液体の形のシリコーン化合物それ自体を直接に粉体と接触させる処理（以下、液相処理と称することがある）は、適当な混合機例えば回転ボールミル、振動式ボールミル、遊星型ボールミル、サンドミル、アトライター、バグミル、ボニミキサー、プラネットリーミキサー、擂潰機等の中に粉体を装入し、メカノケミカルに処理することによって実施する。この液相処理では粉体の形状が変化することがあるので注意を要する。この液相処理に使用するのが好ましい粉体は、例えば、タルク、雲母または球状樹脂（例えば、ナイロン、ポリエチレン、セルロース）と微粉体（例えば餌料）との混合物である。タルク、雲母または球状樹脂と顔料とを混合しながらその混合物をシリコーン化合物で処理すると、コアとしてのタルク、雲母または球状樹脂が餌料およびシリコーン樹脂で被覆

される。

液相処理の別法として、前記シリコーン化合物の溶液と粉体とを接触させることもできる。シリコーン化合物の溶液としては、有機溶媒例えばクロロホルムまたはヘキサンを使用することができる。前記の溶媒中に前記シリコーン化合物1～50重量%を含有する溶液を調製し、その中に粉体を分散させ、統いて加熱して溶媒を蒸発させると共にシリコーン化合物を表面上で重合させるか、または前記の溶液を粉体に直接噴霧し、統いて同様に加熱して溶媒を蒸発させシリコーン化合物を重合させることができる。

この液相処理に使用することのできる粉体は、濾過が容易な粉体例えばタルク、雲母等である。また、液相処理に適したシリコーン化合物は、例えば前記式（I）において $a + b + c$ が10,000以下のものである。

前記シリコーン化合物を蒸気の形で粉体と接触させる（以下、気相処理と称することがある）こともできる。気相処理の基本的な態様を具体的に

説明すれば、（例えば100℃以下の）密閉された部屋に粉体とシリコーン化合物（例えば環状オルガノシロキサン）とを別々の容器に入れて上部を開放しておくだけで良い。この状態ではシリコーン化合物がその温度での分圧で気化し、粉体上で吸着平衡を保つ。密閉された部屋から処理済の粉体を取出した時に、粉体に活性がなかったならばシリコーン化合物が脱着し、粉体は元の表面に戻ってしまうことになるが、粒子表面に活性点を有する粉体の場合には重合活性があるのでシリコーン化合物が粉体上で重合し、従って粉体表面のシリコーン化合物の分圧が下がるため容器中のシリコーン化合物から気化し供給される。このような順序で表面重合が生じるためにシリコーン化合物はこの系の中で必要な量だけ供給され、無駄がない。気相処理はこのような簡単な原理に基づくため、特別な装置は必要としない。例えば、任意の密閉された部屋（例えば恒温に保てる密閉した部屋）例えばガス滅菌装置または恒温槽を使用することができる。また、少量処理にはデシケーター

を用いることができる。しかし理想的には処理後脱気できる装置が望ましく、ガス滅菌装置を用いるのがよい。密閉部屋内の粉体を連続的にまたは断続的に搅拌すると、粉体とシリコーン化合物蒸気との接触を望ましいものにすることができる。

気相処理の別の態様によれば、120℃以下好ましくは100℃以下の密閉部屋の中に粉体だけを予め装入しておき、別の120℃以下の密閉部屋において予め決めた分圧でシリコーン化合物を気化させ、前記粉体を装入してある部屋の中に例えばパイプによって気化シリコーン化合物を導入することができる。前記の系の圧力について特に制限はないが、重合を200mHg以下好ましくは100mHg以下の圧力下で実施するのが好ましい。いずれの態様においても、処理時間は30分～150時間であり、その後で、未重合シリコーン化合物を脱ガスによって除去し、所望の生成物を得る。

気相処理の他の態様によれば、キャリアーガスとの混合ガスの形のシリコーン化合物を（例えば粉体表面に供給することによって）接触させるこ

とにより、粉体を処理することができる。シリコーン化合物とキャリアーガスとの混合は、シリコーン化合物の蒸気圧が1mmHg以上好ましくは100mmHg以上になるまで、シリコーン化合物を例えれば必要により加熱し、続いてキャリアーガス流をシリコーン化合物中へまたはシリコーン化合物の表面上へ導入することによって実施することができる。キャリアーガス流の供給速度は、例えば、シリコーン化合物の蒸気圧、粉体の種類および量、並びに処理容器の容量によって適当に決定することができる。30分～150時間で処理できるように調整するのが好ましい。

キャリアーガスとしては、不活性気体例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が好ましいが、空気や前記不活性気体中に水蒸気、メタノール蒸気またはエタノール蒸気を気体分子状態で混合した混合気体を使用することもできる。

前記の気相処理によれば、シリコーン化合物を含む混合ガスと被改質粉体とを接触させる。混合ガスはシリコーン化合物を飽和蒸気として含有し

ているので、接触・反応温度を混合ガスの温度と同じかまたは高くすることが必要である。接触・反応温度が混合ガスの温度よりも低いと、シリコーン化合物が結露して粉体が凝集した形で処理され易いからである。強い活性点が表面に多くある粉体を混合ガスで処理すると、粉体はスラリー化し易い。この場合には、接触・反応温度を供給混合ガスの温度以上にすること及びシリコーン化合物を含まないキャリアーガスを同時に供給してシリコーン化合物の飽和蒸気圧に対する相対圧力を低下させて処理すると良い。

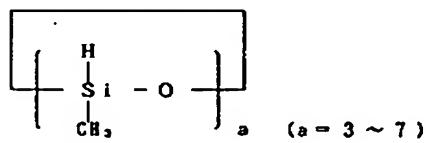
シリコーン化合物とキャリアーガスとを別々に導入して、反応槽内で混合することもできる。

以上のように、気相処理には、シリコーン化合物とキャリアーガスとの混合ガスを粉体表面に供給することにより、シリコーン化合物の分子を連続的に粉体に吸着させ、表面の活性点を利用して重合させる触媒のものが含まれる。

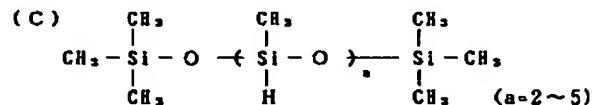
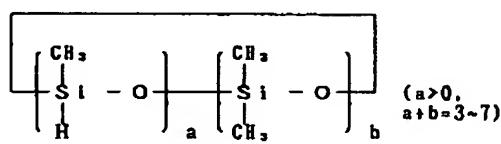
前記の気相処理は本発明が対象とするすべての粉体に有利に実施することができる。特に超微粒

粉体、多孔質材料、パール餌料、有機餌料等は気相処理を利用するのが好ましい。これらの粉体を気相処理で処理するとシリコーンポリマーの超薄膜が形成され、粉体の超微粒性、多孔性、パール効果等を維持することができる。また、酸化され易い金属を、その生成後ただちに気相処理することによって、酸化に対して安定な金属粉体を得ることができる。気相処理に適したシリコーン化合物は、前記式(1)において $a+b+c=3 \sim 10$ 特に $3 \sim 7$ の化合物である。特に好ましいシリコーン化合物は以下のとおりである。

(A)



(B)



前記化合物(A), (B)および(C)等は単独でまたはそれらを任意に組合せて使用することができる。

気相処理に適した環状シリコーン化合物としては、例えばジハイドロジエンヘキサメチルシクロテトラシロキサン、トリハイドロジエンベンタメチルシクロテトラシロキサン、テトラハイドロジエンテトラメチルシクロテトラシロキサン、ジハイドロジエンオクタメチルシクロアントシロキサン、トリハイドロジエンヘプタメチルシクロベンタシロキサン、テトラハイドロジエンヘキサメチルシクロベンタシロキサンおよびベンタハイドロジエンベンタメチルシクロベンタシロキサンを挙げることができる。これらの化合物はそれらを単独で、または任意に組合せて使用することができる。

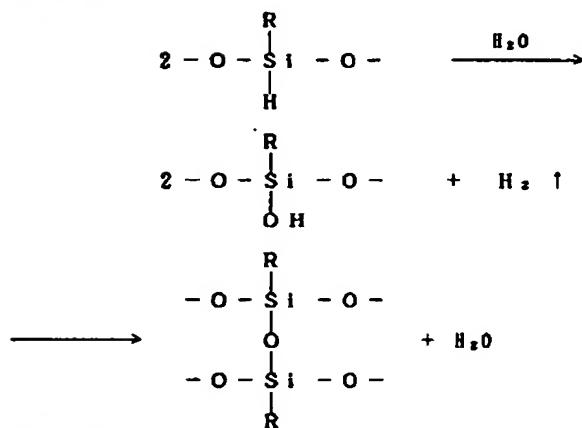
気相処理に適した直鎖状シリコーン化合物の具体例としては、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタメチルテトラシロキサン、1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナメチルペンタシロキサン、および1,1,1,2,3,4,5,6,6,6-デカメチルヘキサシロキサンを挙げることができる。

一般には、分子中にSi-H部分少なくとも2個をもつシリコーン化合物が好ましい。しかしながら、水素原子の量が多くなり過ぎて水素原子2個と結合したケイ素原子を含むシリコーン化合物は入手が困難になる。

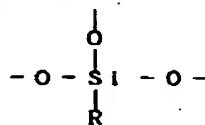
粉体表面上を被覆するシリコーンポリマー皮膜の構造には2種類のものがある。すなわち、重合がシロキサン結合(-Si-O-Si-)によって起きると、得られるシリコーンポリマーは-Si-O-Si-単位を含む直鎖構造をもち、好ましくは重量平均分子量20万以上になる。

一方、重合が少量または痕跡量のH₂OまたはO₂の存在下におけるヒドロシリル結合(Si-H)の脱水素反応によって起きる場合には、Si-H部分の以

下の重合：



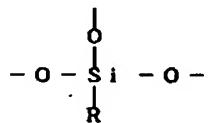
から説導される



単位をもつ網状構造を、シリコーンポリマーが含むことになる。

好ましい網状ポリマーは、全ケイ素原子の5~

90%好ましくは20~80%がポリマー皮膜中で前記の



単位に変換したものである。この単位の含量は、ポリマー皮膜中のメチル基の赤外吸収スペクトルから求めることができる。

この第1段階における処理粉体のシリコーンポリマーの被覆量は、粉体の種類および粉体の表面積によって異なるが、被覆後の粉体の全重量を基準として、0.005~95重量%であることが好ましい。

本発明による改質処理の第1段階の被覆工程を実施する前に、粉体に任意の通常の処理（例えばアルカリ洗浄、酸洗浄、プラズマ処理）を行うことができる。粉体が多数の酸点をもつもの（例えば、カオリナイト、酸化鉄、マンガンバイオレット）である場合には、アルカリ洗浄を行っておく

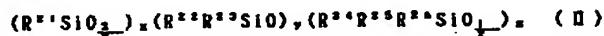
ことが好ましい。なぜなら、統いて本発明により、シリコーン化合物を接触させて表面重合させると、架橋構造をもつシリコーンポリマー皮膜が形成され易くなるからである。

更に、第1段階の処理工程の前に、色素や紫外線吸収剤を粉体に吸着させておくと、それらの色や紫外線吸収機能を有した粉体を得ることができる。また、粘土鉱物の層間に紫外線吸収剤をインターカレートしたものについても、ただ単に層間に入れただけでは不安定で溶剤等で脱離する場合があるが、本発明により、更にシリコーンポリマーで被覆しておけば脱離しない。

紫外線吸収剤を粉体に吸着させた場合には、新らしく活性点が生じる場合があり、この場合はシリコーン化合物モノマーを接触させることによって紫外線吸収剤吸着表面上でポリマーが生成される。使用する紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシ4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ4,4'-ジメトキシベ

シグフェノン硫酸、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ4メトキシベンゾフェノン硫酸塩、2 - (2 - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、パラジメチルアミノ安息香酸2 - エチルヘキシル、パラジメチルアミノ安息香酸アミル、2, 5 - ジイソプロピルケイ皮酸メチル、ウロカニン酸等を挙げることができる。

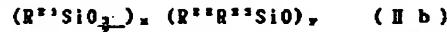
本発明の改質の第1段階の被覆工程において粉体上に形成されるシリコーンポリマーは、例えば、一般式



(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{26} は相互に独立に炭化水素基特に低級アルキル基またはアリール基であり、 R^{25} は水素原子または炭化水素基特にアルキル基またはアリール基であり、 x は1以上の整数であり、 y および z は0または1以上の整数であって、 x と y とは

ばフェニル基であり、 x と y とは前記式(II)で与えた意味である)

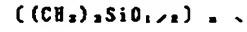
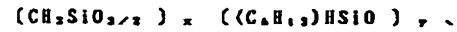
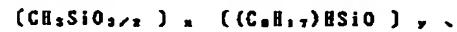
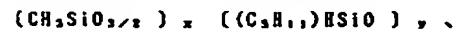
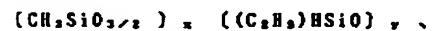
で表されるポリマー、または式



(式中、 R^{21} および R^{23} は低級アルキル基またはアリール基であり、 R^{22} は水素原子、アルキル基またはアリール基であり、 x と y とは前記式(II)で与えた意味である)

で表されるポリマーを挙げができる。

式(II)のシリコーンポリマーの更に具体的な例としては、



$$20 \leq \frac{x}{x+y} \times 100 \leq 100$$

の関係を満足するものであるものとする)

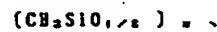
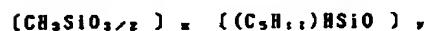
で表される、特に(重量平均)分子量20万以上のものである。分子量が20万以上の前記シリコーンポリマーはクロロホルム等の溶媒で処理しても溶出されることはなく、粉体上において完全な被覆を形成することができる。従って、この段階の処理粉体であっても、前記の従来技術のものと比べて優れた性質をもっている。

前記式(II)において、 $100x/(x+y)$ の値が大きくなるのに従ってシリコーンポリマーの網目構造が多くなり、溶媒系に入った場合にも遊離する可能性が小さくなる。 x と y との割合は赤外吸収スペクトルから算出することができる。

前記式(II)のシリコーンポリマーの代表例としては、式



(式中、 R^{21} および R^{23} は低級アルキル基例えはメチル基もしくはエチル基またはアリール基例え



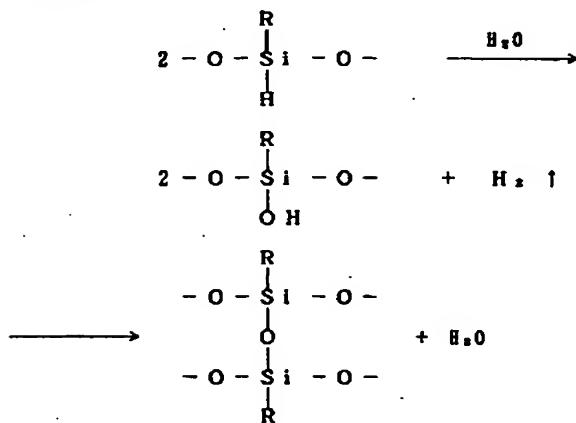
等を挙げができる。

この第1段階における処理粉体のシリコーンポリマーの被覆量は、粉体の種類および粉体の表面積によって異なるが、約0.1～50重量%、好ましくは0.1～20重量%、更に好ましくは0.2～5.0重量%である。0.1重量%未満の場合は、粉体に有効な安定性を付与するうえで最適ではなく、逆に50重量%を超える場合は、粉体同志の結合が進行して凝聚が生じ分散性の点で最適ではない。

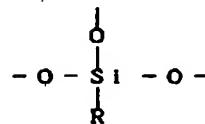
粉体表面上に被覆されるシリコーンポリマー皮膜の構造には2種類のものがある。すなわち、重合がシロキサン結合($-Si-O-Si-$)によって起きると、得られるシリコーンポリマーは $-Si-$

O-Si-単位を含む直鎖構造をもち、好ましくは重量平均分子量20万以上になる。

一方、重合が少量または痕跡量のH₂OまたはO₂の存在下におけるヒドロシリル結合(Si-H)の脱水素反応によって起きる場合には、Si-H部分以下の重合：

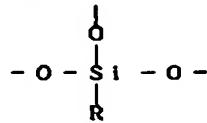


から誘導される



単位をもつ網状構造を、シリコーンポリマーが含むことになる。

好ましい網状ポリマーは、全ケイ原子の20%以上がポリマー皮膜中で前記の



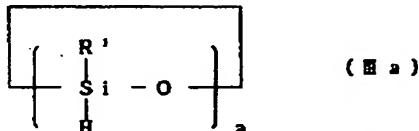
単位に変換したものである。この単位の含量は、ポリマー皮膜中のメチル基の赤外吸収スペクトルから求めることができる。

シリコーンポリマーの皮膜を形成するために粉体と接触させる前記式(I)のシリコーン化合物は2種の群からなる。第1の群は、前記式(I)においてc=0の場合に相当し、一般式



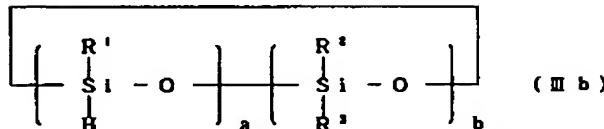
(式中、R¹、R²、R³、aおよびbは前記と同じ意味であるが、好ましくはR¹、R²およびR³が相互に独立にハロゲン原子(特にフッ素原子)少なくとも1個で置換されていることのある炭素数1~4の低級アルキル基またはアリール基(例えばフェニル基)であり、aとbとの和が3~100特には3~7である)

で表される環状シリコーン化合物である。好ましい環状シリコーン化合物は例えば式



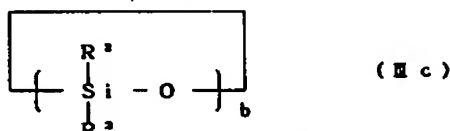
(式中、R¹は低級アルキル基例えばメチル基もしくはエチル基またはアリール基例えばフェニル基であり、aは3~7である)

で表される化合物(R¹がメチル基の化合物が入手し易い)、または式

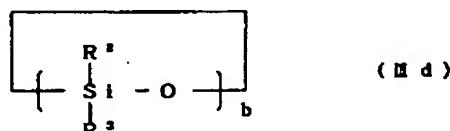


(式中、R¹およびR²は低級アルキル基またはアリール基であり、R³はアルキル基またはアリール基であり、aとbとは同記式(II)で与えた意味であるが、但し a+bは3~100であるものとする)

で表される化合物、または式

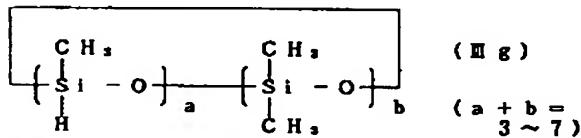
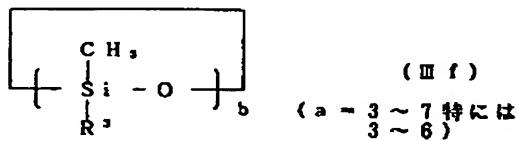
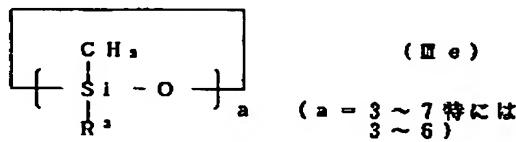


(式中、R²およびR³は水素原子、アルキル基またはアリール基であり、bは正の整数である)で表される化合物、または式



(式中、R² および R³ は相互に独立に水素原子、炭素数1~6の炭化水素基、または炭素数1~6のフッ化炭化水素基であり、bは正の整数である)で表される化合物である。

前記式(II)の環状シリコーン化合物の代表例を挙げれば以下のとおりである。



更に、式(III)の環状シリコーン化合物の具体例としては、ジハイドロヘキサメチルシクロテト

ラシロキサン、トリハイドロペンタメチルシクロテトラシロキサン、テトラハイドロテトラメチルシクロテトラシロキサン、ジハイドロオクタメチルシクロペンタシロキサン、トリハイドロヘプタメチルシクロペンタシロキサン、テトラハイドロヘキサメチルシクロペンタシロキサン、ペンタハイドロベンタメチルシクロペンタシロキサン等を挙げることができる。

1分子中に水素原子が2個以上存在するものが望ましい。また、水素原子が多すぎるものはケイ素原子に水素原子が2個結合したものが存在するので入手が困難である。

前記式(I)のシリコーン化合物の第2の群は、前記式(I)においてc=2の場合に相当し、一般式

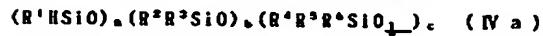


(式中、R¹ および R² ~ R⁶ は低級アルキル基またはアリール基であり、R² はアルキル基またはアリール基であり、aは正の整数であり、bは0または正の整数であり、そしてcは2であるが、好ましくはR¹ ~ R⁶ が相互に独立にハロゲン原子(特にフッ素原子)少なくと

も1個で置換されていることのある炭素数1~4個の低級アルキル基またはアリール基(例えばフェニル基)であり、aとbとの和が1~100特に2~5である)

で表される鎖状シリコーン化合物である。

直鎖状シリコーン化合物は例えば式



(式中、R¹ および R² ~ R⁶ は低級アルキル基またはアリール基であり、R² はアルキル基またはアリール基であり、aは正の整数であり、bは0または正の整数であり、そしてcは2である)で表される化合物、または式



(式中、R² ~ R⁶ は水素原子、アルキル基またはアリール基であり、bは正の整数であり、そしてcは2である)

で表される化合物、または式

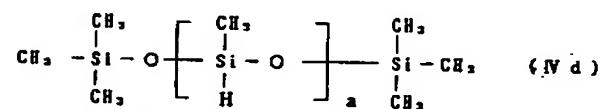


(式中、R² ~ R⁶ は相互に独立に水素原子、炭素数1~6の炭化水素基または炭素数1~6のフ

ッ化炭化水素基であり、bは正の整数であり、そしてcは2である)

で表される化合物を挙げることができる。

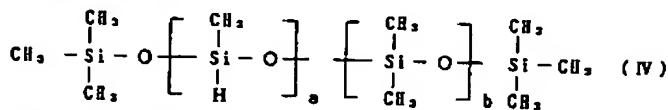
式(IV)の直鎖状シリコーン化合物の代表例としては、式



(式中、aは好ましくは1~500、特に好ましくは2~5である)

で表されるメチル水素ポリシロキサン油を挙げることができる。

また、Si-H基を少なくして反応をゆっくりと進めたい場合は、式



(式中、a+bは1~500である)

で表されるメチル水素ポリシロキサン油を使用することができる。前記式(IV d)および式(IV e)

のいずれにおいても、1分子中に水素原子が2個以上存在するものが望ましい。また、式(IVd)および式(IVe)中の1個またはそれ以上のメチル基が、エチル基、プロピル基またはフェニル基等1個またはそれ以上で置き換えたものを使用することもできる。

なお、前記式(IV)において、水素原子が多すぎるものはケイ素原子に水素原子が2個結合したものが存在するので、入手が困難である。

式(II)の直鎖状シリコーン化合物の具体例としては、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタメチルテトラシロキサン、1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナメチルベンタシロキサン、および1,1,1,2,3,4,5,6,6,6-デカメチルヘキサシロキサンを挙げることができる。

なお、前記の気相処理の特徴は、シリコーン化合物が100℃以下の温度で気化する低い分圧状態の中に粉体を放置し、分子状態で粉体に吸着させ、表面の活性点から重合していくのを利用した省エネルギー型の処理方法であり、従来の処理剤を噴霧し熱で重合させる方法とは全く異なるものであ

る。以上のような気相処理は次のような特徴をもっている。

(1) 焼付処理を行わず、粉体表面で重合させているため省エネルギー上有効であり、しかも色の変化がない。

(2) 粉碎力を用いていないため、省エネルギー上有効であり、しかも粒子の変化や凝集がない。また粉碎力による色の変化もない。

(3) 処理が簡単で処理剤の無駄がなく、気相処理のため均一に処理できる。

(4) 処理粉体の撥水性や表面活性の封鎖は、ほぼ完全である。

(5) 超微粉体（例えば、粒子径0.005~0.05μmのもの）を、望ましくない凝集を起こすことなく、均一で薄いシリコーンポリマーで有効に被覆することができる。

以上のように、本発明の第1段階では、シリコーン化合物1種またはそれ以上と粉体とを例えば各別の開放容器に入れ、これらの容器を共通の密閉系に放置しておくとシリコーン化合物が粉体表

面に分子状で吸着する。

この状態では、シリコーン化合物がその温度での分圧で気化し、粉体上で吸着平衡を保っている。ここで粉体に重合活性がなかったならば取出したときにシリコーン化合物が脱着し、粉体は元の表面に戻るのであるが、重合活性があれば粉体上で重合する。重合すると、粉体表面のシリコーン化合物の分圧が下がるため容器中のシリコーン化合物がさらに気化し供給される。

表面で重合を起こすためには一般に熱を用いるか、または重合用触媒を用いるが、本発明者らの得た知見によると、本発明で対象とする粉体すなわち無機顔料、金属酸化物、金属水酸化物、有機顔料、パール光沢材料、ケイ酸塩類、多孔質材料、カーボン、金属、生体高分子、雲母および複合粉体等の表面には、開環重合させる触媒作用およびSi-H基同志を架橋しSi-O-Siの結合を生成させる触媒作用のあることがわかった。

粉体表面に吸着したシリコーン化合物は、この表面活性によって次々と架橋した網目状のシリコ

ーンポリマーの皮膜を形成する。このようにして粉体表面がシリコーンポリマーの皮膜で被覆されると、粉体の表面活性点が封鎖されてしまい、その後の吸着、架橋反応が進行せず皮膜形成が停止する。その後脱気すると、未反応のシリコーン化合物が除去され、シリコーンポリマーのみが被覆された粉体が製造できる。

粉体とシリコーン化合物との放置温度は100℃以下で充分であり、従来必要とされている150℃の温度は必要ないが、これは前記の粉体に表面活性があるからである。

処理する粉体は前もって乾燥させておいても、また、ある程度水分を含有させておいてもよい。このようにシリコーンポリマーの皮膜を被覆した粉体を得るには高温加熱の必要はないが、粉体の種類（熱に対する抵抗性）に応じて例えば300℃、200℃、または140℃程度に加熱してもよく、この場合には前記式(II)における $100x/(x+y)$ の値が大きくなるだけで本発明の範囲を超えることはない。

以上のように、本発明によれば、まずシリコーン化合物を粉体表面に接触させ、粉体の表面全体に分布する活性点の存在により、前記シリコーン化合物を重合させる。従って、均一で薄いポリマー皮膜が形成される。シリコーンポリマーの薄層が形成された後では、その上には重合は実質的に起らない。従って、シリコーンポリマー皮膜の厚さは一般に3 Å～30 Åである。一方、熱重合を起こさせた場合には、薄層を形成する重合は不可能である。更に、触媒存在下で重合させた場合には、重合が主に触媒の周囲で起るので、粉体の表面だけを均一に被覆することは不可能である。

前記のシリコーンポリマーの均一で薄い皮膜の形成は、前記の固相処理でも行うことができるが、液相処理を利用する方が容易であり、特に気相処理で実施するのが最も好ましい。

本発明による改質の第1段階においては、前記の処理によって粉体表面上に形成されるシリコーンポリマー中に未反応Si-H部分が残在する。

すなわち、前記のシリコーン化合物を粉体表面

に接触させて重合を行わせると、粉体表面でSi-H基同志の架橋が生じ、網目構造が形成されて表面がシリコーンポリマーの皮膜で被覆されるが、立体障害等のために架橋が100%は進行しない。そのため残存のSi-H部分が存在し、アルカリや酸のような苛酷な条件では若干不安定となる傾向がある。本発明では、後述する第2段階で、この残存Si-H部分にスペーサー化合物を結合させて、一般に安定な粉体を得ることができる。

本発明の第1段階では、前記の処理によって形成されたシリコーンポリマー皮膜中の反応性部分であるSi-H部分を所望により別の反応性部分すなわちSi-OHの誘導体部分に変えることができる。

例えば、Si-H部分を公知の方法（例えば酸または塩基）によって加水分解してSi-OH部分に変える。また、そのSi-OH部分を例えばハロゲン化チオニルによってハロゲン化し、Si-ハロゲン部分（例えばSi-Cl）に変える。

前記の反応性部分の変換は、第2段階で使用するスペーサー化合物の種類、第3段階で実施する

化学修飾の種類等に応じて適宜選択すればよい。

本発明の改質の第2段階においては、スペーサー化合物を使用する。そのスペーサー化合物は、Si結合性部分少なくとも1個と化学修飾受容部分少なくとも1個と、スペーサー化合物本体に含む化合物である。

「Si結合性部分」とは、前記の第1段階によってシリコーンポリマー皮膜内に用意した反応性部分と反応して、そのSi原子と結合することのできる部分を意味する。従って、前記の反応性部分がSi-H部分である場合には、Si結合性部分は、例えば炭素-炭素二重結合もしくは三重結合、またはOH末端基もしくはSH末端基をもつ部分である。反応性部分がSi-OH部分である場合のSi結合性部分は、代表的には、シランカップラーの結合部位例えばハロゲン原子、アルコキシ基（例えばメトキシ基またはエトキシ基）、OH基等をもつ部分である。反応性部分がSi-ハロゲン部分である場合のSi結合性部分は、例えば遊離アミノ基、モノもしくはジ置換アミノ基またはハロ

ゲン化マグネシウム基等をもつ部分である。

「化学修飾受容部分」とは、化学の分野において一般に知られているすべての種類の化学修飾を受けることのできる部分を意味する。

「化学修飾」とは、化学的な処理をすべて含む。例えば、転位反応、異性化反応、分解反応、脱離反応、加溶媒分解反応、エステル化反応、同位体交換反応、置換反応、付加反応、縮合反応、酸化反応、還元反応、更にはニトロ化、スルホン化、ハロゲン化、アミノ化、ジアゾ化、アルキル化、アシル化等が含まれる（これらの反応の列記は例示であって、本発明の化学修飾を限定するものではない）。

従って、前記の化学修飾受容部分は、任意の手段によって化学的活性を示す部分である。例えば、脂肪族炭素-炭素不飽和基、芳香族環、脂環式不飽和基、飽和もしくは不飽和の複素環式環、ハロゲン原子、カルボン酸基、過酸基、チオカルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基もしくはスルフェン酸基またはそれらのエステル基もしくは

塩の基、酸無水物基、酸ハロゲン化物基、アミド基、ヒドラジド基、イミド基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ホルミル基、オキソ基、チオホルミル基、チオキソ基、ヒドロキシ基、メルカブト基、アミノ基、イミノ基、エーテル基、スルフィド基等である（これらの基は例示であって、前記の化学修飾受容部分を限定するものではない）。

「スペーサー化合物本体」は前記のSI結合性部分と前記の化学修飾受容部分とをその末端または内部に含む、化学的に不活性の部分であり、一般には飽和炭化水素基からなる。スペーサー化合物がSI結合性部分と化学修飾受容部分とだけからなり、スペーサー化合物本体が存在しなくてもよい。スペーサー化合物は複数個の前記のSI結合性部分および（または）化学修飾受容部分を含んでいることができる。

スペーサー化合物のSI結合性部分と、シリコーンポリマー皮膜の反応性部分との反応は、前記

の化学修飾受容部分に影響を与えない条件（後の第3段階における化学修飾の操作に支障がなければ、化学修飾受容部分が前記の反応によって変化しても問題はない）で実施する。場合により、化学修飾受容部分を保護するのが好ましい。各種官能基とその保護手段は公知の方法を使用すればよい。

本発明の第2段階の目的は、シリコーンポリマー皮膜中の反応性部分とスペーサー化合物のSI結合性部分とを反応させてスペーサー化合物をシリコーンポリマー皮膜に結合させることにより、化学修飾受容部分をもつスペーサー基（スペーサー化合物の残基）をシリコーンポリマー皮膜上に導入させることにある。

前記の反応性部分がSI-H部分である場合には、SI結合性部分としてOH基またはSH基をもつ化合物例えばアミノ酸（例えばシステイン）を使用することができる。更に、SI結合性部分として炭素-炭素二重結合または三重結合少なくとも1個をもつ不飽和化合物を使用することができる。

適当な不飽和化合物は一般式（VI）



（式中、R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴は相互に独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカブト基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホ基、あるいは炭素数1～30の置換または非置換の炭化水素基【例えば脂肪族基（例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基）、芳香族基（例えば、フェニル基、ナフチル基）、複素環式基（例えばヘテロ原子として窒素原子、酸素原子またはイオウ原子1個以上を含むもの）、脂環式基（例えば、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルキニル基）、スピロ化合物残基またはテルペノン化合物残基】であるか、あるいはR¹¹とR¹²とは炭素-炭素結合を意味し、-C=C-と一緒になって-C≡C-を形成することができ、あるいはR¹³とR¹⁴とは-C=C-と一緒になって脂環式基を形成することができるものとする但し、

R¹¹～R¹⁴のすべてが同時に水素原子、飽和脂肪族基および飽和脂環式基のみからなることはないものとする）

の化合物である。

前記式（VI）において炭化水素基R¹¹～R¹⁴は、式（VI）の化合物における二重結合または三重結合の他に、化学修飾受容部分として、1個以上の不飽和炭化水素基（例えば前記式（VI）に示したもの）および（または）1個以上の官能基で置換されていることができる。官能基の代表例としては、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシル基、スルホ基、メルカブト基、エポキシ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ビニル基、アシルオキシ基、ジアルキルアミノ基、4級アンモニウム基、アミド基、ポリアルキレンエーテル基を挙げることができる。

好ましいスペーサー化合物は、末端に二重結合を有し他方の末端に反応性官能基を有する不飽和化合物であり、例えばアリルグリシジルエーテル、

スチレン、アリルベンゼン、アリルフェニルエーテル、アリルフェノール、臭化アリル、塩化アリル、ヨウ化アリル、アリルアルコール、アリルアミン、4-アリルベラトール、2-(アリルオキシ)エタノール、アリルイソシアネート、N-アリルジメチルアミン、N-アリルジエチルアミン、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン、イソチオシアノ酸アリル、アリル酢酸、p-ビニルアニリン、アリルスルホン酸、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン、ビニル酢酸、2-ビニルナフタレン、2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、N-ビニル-2-ピロリドン、ポリオキシエチレンアリルエーテル(OE単位1~9)、アセチレン、3-クロロプロピルジメチルビニルシラン、1-オクチン1,7-オクタジインなどが挙げられる。

Si-B部分に対する付加反応は、第1段階の処理後の粉体とSi-B反応性スペーサー化合物とを、触媒存在下において300℃以下好ましくは0~250℃で気相液相あるいは固相で1時間以上接触させ

ることにより行うことができる。

触媒としては白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の化合物が適しているが、とくにパラジウムと白金の化合物が好適である。パラジウム系では塩化パラジウム(II)、塩化テトラアンミンパラジウム(II)、酸アンモニウム、酸化パラジウム(II)、水酸化パラジウム(II)等があげられる。白金系では塩化白金(II)、テトラクロロ白金酸(II)、塩化白金(IV)、ヘキサクロロ白金酸(IV)、ヘキサクロロ白金酸(IV)アンモニウム、酸化白金(II)、水酸化白金(II)、二酸化白金(IV)、酸化白金(IV)、二硫化白金(IV)、硫化白金(IV)、ヘキサクロロ白金(IV)酸カリウム等があげられる。また、これらのパラジウム系化合物、白金系化合物にトリ-*n*-アルキル(炭素数1~8)メチルアンモニウムクロライドやトリ-*n*-アルキルアミンを加えて水/有機溶媒系でイオン対抽出を行った後の有機溶媒層を用いることもできる。更に、アミン触媒例えばトリプチ

ルアミンまたは重合開始剤を使用することができる。付加反応は紫外線、γ線、プラズマ等を利用して実施することもできる。

スペーサー基をもつシリコーンポリマーの被覆量は、改質の目的に応じて広範に変化させることができるが、処理後の改質粉体の全重量を基準として、スペーサー基含有シリコーンポリマーの量が0.005~95重量%であることが好ましい。

Si-B基にスペーサー化合物を導入する別法として、Si-B部分を加水分解して生成するSi-OH部分に対し、Si-OH反応性スペーサー化合物の縮合反応または置換反応を実施する方法がある。

Si-B基の加水分解は200℃以下好ましくは0~100℃で気相または液相で5分間以上接触させることにより行うことができる。

加水分解を気相処理で行う場合は、密閉された部屋にシリコーン処理された粉体と揮発性の酸または塩基(例えば塩酸やアンモニア水)とを別々の容器に入れて上部を開放しておくだけで良い。この際濃厚な酸、塩基を用いるとSi-B部分が酸ま

たは塩基で部分的に置換されたり(例えばSi-Cl, Si-NH₂)、また生成したSi-OHに塩基が吸着していることがあるため、必要に応じて処理粉末をアルコール水溶液中で加温しながら攪拌することにより加水分解を完結するか、または低濃度の酸または塩基を含むアルコール水溶液で洗浄する。

また加水分解を液相処理で行う場合は、常法に従ってシリコーン処理された粉末を酸または塩基を含むアルコール水溶液系で行えば良い。

液相処理工程により加水分解したシリコーン処理粉末は濾別後乾燥しない方が望ましい。これは生成したSi-OH同志が乾燥により粉体上で架橋してSi-O-Si結合が生成し、結合性部分が少なくなることがあるためである。次のスペーサー基の導入工程を非水系で実施する場合には、加水分解したシリコーン処理粉末の溶媒を反応に使用する溶媒に置換して、湿润したまま保存する方が好ましい。

Si-OH反応性スペーサー化合物は、シランカッパーである。その他に、Si-OHをSi-Clに変え

ればジアルキルアミンやグリニヤール試薬もスペーサー化合物として挙げられる。

シランカップラーとしては、Si-OH基に結合できる官能基（例えばハロゲン基、アルコキシ基、水酸基）を少なくとも1個もち、更に化学修飾受容部分を少なくとも1個もつものを使用することができる。

適当なシランカップラーは一般式（VII）



(式中、R²¹、R²²、R²³およびR²⁴の少なくとも1個は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基）または水酸基であり、そして他は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基）、グリシドキシアルキル基（例えばアーチグリシドキシプロピル基）、シアノアルキル基（例えば3-シアノプロピル基）、アミノアルキル基（例えば3-シアノプロピル基）、フェニル

アルキル基（例えばフェネチル基）、クロロアルキル基（例えばアーチクロロプロピル基）、ジアルキルアミノアルキル基（例えばN,N-ジエチル-3-アミノプロピル基）、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基である）で表される化合物である。

シランカップラーのうち好ましいスペーサー化合物は末端に反応性官能基（化学修飾受容部分）を有するものであり、例えばアーチグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-シアノプロピルジメチルクロロシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アーチクロロプロピルトリメトキシシラン、(N,N-ジエチル-3アミノプロピル)トリメトキシシラン、フェネチルトリメトキシシランである。

シランカップラーは常法により液相で処理できる。例えば結合性基としてハロゲン基を有するシランカップラーの場合は、加水分解後トルエンで溶媒置換したシリコーン処理粉体にシランカップラーを加えて0℃～100℃、好ましくは室温～60℃の温度で、0.5～24時間、好ましくは1～5時間攪拌することにより、シリコーン処理粉体にスペーサー基を導入することができる。

10時間加熱還流することにより、シリコーン処理粉体にスペーサー基を結合できる。また結合性基としてアルコキシ基を有するシランカップラーの場合は、加水分解後含水アルコールまたは含水アセトンで溶媒置換したシリコーン処理粉体にシランカップラーを加えて0℃～100℃、好ましくは室温～60℃の温度で、0.5～24時間、好ましくは1～5時間攪拌することにより、シリコーン処理粉体にスペーサー基を導入することができる。

粉末を被覆しているシリコーンポリマーのSi-H部分を加水分解し、Si-OHとした後、例えば塩化チオニルでハロゲン化するとSi-Cl₂とすることができます。これに常法でアミンを反応させればアミノ基、第1、第2、第3アミンが生じる。またSi-Cl₂部分に常法でグリニヤール試薬R-NgI₂を反応すれば任意のスペーサー基を導入することができる。

本発明の第3段階では、前記の第2段階までで導入されたスペーサー基に含まれる化学修飾受容

部分を化学修飾して、所望の機能性部分に変換させる。

ここで、「化学修飾」とは前記で定義したおり、あらゆる公知の化学的処理を含む。また「機能性部分」とは任意の有用な作用をもつ部分をすべて意味し、例えば官能性基または生理活性物質の残基を挙げることができる。

官能性基としては、酸の残基例えばカルボン酸、スルホン酸、リン酸の残基、塩基の残基例えばアミノ基、第4アンモニウム塩の基等、親水性基例えば水酸基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基、4級アンモニウム基、疎水性基例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基等、その他ハロゲン原子、エポキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基等、である。

生理活性物質の代表例は酵素である。酵素は例えば、リバーゼ、ウレアーゼ、ウロキナーゼ、グルコースオキシターゼ、リゾチーム等である。

第3段階における化学修飾は、単独の化学処理だけを意味するものではない。すなわち、1以上の中類の化学的処理を複数工程に亘って次々に実施することを含む。

以上のように、本発明の第3段階における化学修飾は、あらゆる種類の公知の化学的処理1種または複数種の組合せを含むものであり、それらの処理の具体的な内容は化学の一般的文献に記載されているものを参照して当業者が適宜容易に実施できるものである。

以下に、スペーサー基に含まれる具体的な化学修飾受容部分について、本発明の第3段階における化学修飾を具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものでないことは言うまでもない。

エポキシ基

シリコーンポリマー被覆粉体に、化学修飾受容部分としてエポキシ基をもつスペーサー化合物（例えばアリルグリシジルエーテル）を付加したものは、希酸（例えば希硫酸）で加水分解すると、ジオール基を導入することができる。また、ジオ

ール基を酸化剤（例えば過マンガン酸カリウム）で酸化するとカルボキシル基を導入することができる。

また、更に、カルボキシル基に縮合試薬（例えばジシクロヘキシルカルボジイミド試薬やK. ウッドワード試薬）を用いて酵素（例えばリバーゼやグルコースオキシターゼ）を固定化することができる。

また、エポキシ基は、ジアルキルアミン（例えばN-ジメチルアミン、N-ジエチルアミン）でジアルキルアミノ化するとジアルキルアミノ基が導入できる。更にジアルキルアミノ基にハロゲン化アルキル（例えばヨウ化メチル、ヨウ化エチル）を反応すると四級アンモニウム塩が導入できる。

エポキシ基は、スルホン化剤（例えば亜硫酸ナトリウム）でスルホン化すると、スルホン基が導入できる。スルホン基は、希酸で洗浄した後 Na^+ 、 Ca^{2+} および Zn^{2+} 等の対イオンで塩の形にしておくことができる。

エポキシ基は、アンモニアを付加すると、アミ

ノ基が導入できる。また、更にアミノ基に縮合試薬（例えばN-ヒドロキシ-5-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドや1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩）を用いて酵素（例えばリバーゼやウレアーゼ）を固定化することができる。

エポキシ基は、触媒としてシアノ化水素、シアノ化カリウム）でシアノ化するとシアノ基が導入できる。

エポキシ基は、触媒として沸騰ホウ素類（例えば四沸騰ホウ素亜鉛）を用いるとグリセリン、ジグリセリンおよびポリグリセリンが導入できる。

フェニル基

シリコーンポリマー被覆粉体に、化学修飾受容部分としてフェニル基をもつスペーサー化合物（例えばスチレンやアリルフェニルエーテル）を付加したものは、スルホン化剤（例えば発煙硫酸）でスルホン化するとスルホン基が導入できる。スルホン基は、 Na^+ 、 Ca^{2+} および Zn^{2+} 等の対イオンで塩の形にしておくことができる。

フェニル基は、ニトロ化剤（例えば硝酸）でニトロ化した後、還元剤（例えば塩酸）で還元することにより、アミノ基が導入できる。

また、前述した通り更にアミノ基に縮合試薬を用いて酵素を固定化することができる。アミノ基にオルトリシン酸アルキル（例えばオルトリシン酸メチルやオルトリシン酸エチル）を反応すると、ジアルキルアミノ基が導入できる。

また、更にジアルキルアミノ基にハロゲン化アルキルを反応させると四級アンモニウム塩基が導入できる。

フェニル基は、触媒としてカリウム-tert-ブトキシドの存在下、低極性溶媒（例えばベンタン）中で二酸化炭素を吹込むと、カルボキシル基が導入できる。更にカルボキシル基に、前記した通り、縮合試薬を用いて酵素を固定化することができる。また、更にカルボキシル基は、極性溶媒（例えばジオキサン）中、還元剤（例えばジイソブチル水素化アルミニウム）で還元するとアルデヒド基となり、更にヨウ素存在下、トルエン溶媒中でアン

モニアガスを吹込むと、シアノ基が導入できる。

水酸基

シリコーンポリマー被覆粉体に、化学修飾受容部分として水酸基をもつスペーサー化合物（例えばヒドロキシプロピル基）を付加したものは、酸化剤（例えば過マンガン酸カリウム）で酸化すると、カルボキシル基が導入できる。更に、カルボキシル基は、前記した方法により、酵素を固定化することができるし、アルデヒドを経てシアノ基が導入できる。

水酸基は、クロム酸で酸化すると、アルデヒド基が導入できる。更に、アルデヒド基は、アミノ基とのシップ塩基形成反応により、蛋白質や酵素を直接結合することができる。

ハロゲン

シリコーンポリマー被覆粉体に化学修飾受容部分としてハロゲンをもつスペーサー化合物（例えば塩化アリル）を付加したものは、アンモニアによる置換反応で、アミノ基が導入できる。

また、ハロゲンは、スルホン化剤（例えば亜硫酸ナトリウム）によりスルホン化され、スルホ基が導入できる。

酸ナトリウム）によりスルホン化され、スルホ基が導入できる。

更に、ハロゲンは、シアン化合物によりシアノ化するとシアノ基が導入できる。

ビニル基

シリコーンポリマー被覆粉体に炭素-炭素三重結合をもつスペーサー化合物（例えばアセチレン）を付加すると、化学修飾受容部分としてのビニル基を導入できる。更に、ビニル基にハロゲン化水素（例えばヨウ化水素）を付加するとハロゲンが導入できる。統いて、そのハロゲンをスルホン化剤またはシアン化合物で置換すれば、スルホ基あるいはシアノ基が導入できる。

スペーサー化合物としては、SI結合性部分と化学修飾受容部分が化合物の両末端に存在するものが好ましいことを前記したが、例えばアセチレンのように、SI結合性部分と化学修飾受容部分とを炭素-炭素三重結合と一緒に含むものもある。

本発明は前記のように、第2段階において適当な化学修飾受容部分を導入することにより、その

後の第3段階で任意所望の機能を粉体に付与することができる。すなわち、化学修飾の処理手段が公知である限り、実質的に無制限に自由に、粉体に所望の機能を付与することが可能である。

例えば、化学修飾によって末端基に、スルホン酸基、カルボン酸基、アミノ基、ジエチルアミノ基、フェニル基、またはシアノ基を導入した粉体は、耐酸性と耐塩基性が優れるため、イオン交換体や液体クロマトグラフィー用充填剤として使用することができる。

更に例えばエポキシ基やアミノ基を最終的に導入すれば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂およびエラストマーゴムに対して親和性の高い粉体が得られ、樹脂封止、コーテッドサンド、シーラント、フィラー、顔料、塗料、インキ、接着剤、プライマーおよびプラマグの用途に有用である。

特にエポキシ基を最終的に導入したシリコーンポリマー被覆雲母チタンを塗料に配合すると、未処理の雲母チタンに比べて塗膜の耐候性が向上する。

次に、本発明による改質粉体の代表的な用途について説明する。

本発明による改質粉体は、イオン交換体や液体クロマトグラフィー用充填剤として有利に使用することができる。

液体クロマトグラフィー用充填剤は、従来シリカゲルにシランカップラーで直接官能基を導入したもののが使用されてきたが、未反応部分に残存するシラノール基の影響で極性物質のピークがシャープに得られないこと、耐酸性、特に耐塩基性に劣るため、長期に渡り使用できないという欠点があった。特に、シリカゲルを担体とするアニオン交換クロマトグラフィー用充填剤は、アルカリを使用して再生することは実質的に不可能である。これに対してポーラスポリマーを担体とするイオン交換クロマトグラフィー用充填剤が、一般的に使用されているが、耐圧性が劣るため流速を高くできないことから、シャープなピークが得られず、長い分析時間を要するという欠点を有する。また、カーボンや二酸化チタン等、耐酸性、耐塩基性、

耐圧性の優れたものを液体クロマトグラフィー用担体として利用することが最近試みられているが、従来の技術では官能基を高密度に導入することが困難であった。

本発明による改質粉体（特にシリカゲル、二酸化チタン、カーボン等の多孔性粉体）は、シリコーン樹脂で薄く均一に被覆されていることから、シラノールの影響が全くない（シリカゲルの場合）、耐酸性、耐塩基性、耐圧性に優れており、しかも細孔がそのままの形で残されており、更に、スペーサー化合物を介して官能基が改質粉体上に極めて高密度に修饰されていることから、液体クロマトグラフィー用充填剤として優れた性能を有するものである。

本発明による改質粉体は、例えば顔料として、任意の塗料例えば溶媒型、粉体型、乳剤型、および水性型の塗料中に有利に配合することができる。

塗料は一般に樹脂、顔料、溶剤、可塑剤、およびその他の通常の塗料添加剤からなる複雑な多成分混合系である。塗料に顔料を配合する目的は、

コーンポリマー皮膜が透明でしかも薄いことから未処理顔料との色の差が事実上なく、本発明の改質処理による色の差を後で修正する必要がない。塗料としては、溶液形塗料の硝化綿ラッカー、樹かけ形塗料の油変性アルキド樹脂塗料、メラミン樹脂系焼付塗料、ポリアミド樹脂硬化エポキシ樹脂塗料、不飽和ポリエステル樹脂塗料等に用いることができる。

本発明による改質粉体のうち、最終段階で疎水性基（例えばアルキル基）を導入したものを化粧料に配合すると、防水性が高くなめらかな使用感で化粧くずれが少なく、しかも安定性の高い化粧料を得ることができる。

従来、化粧料とくにメーキャップ化粧料において、防水性、なめらかな使用感触、優れた化粧持ちを向上させる目的で、処方中の粉体をシリコーン油、金属石鹼シリカ粉末等で被覆する方法が用いられてきた。とくにシリコーン油による被覆は汎用されており、有機溶剤を用いる被覆方法、メカノケミカル反応による被覆方法、他の結合油と

(i) 著色、隠ぺい力、物性（例えば硬さ、強度、接着性）、向上した耐候性、螢光、リン光、磁性、導電性、およびその他の顔料固有の特性を塗膜に与えること、(ii) 塗液流动性を改善し、塗装時の作業性を良くすること、ならびに、(iii) さび、かび、有害生物の発生や付着を防止すること等がある。

このような効果を得るために、顔料と樹脂や分散剤との相互作用などが検討されている。しかしながら、顔料は種類によって、例えば親水性から疎水性まで種々の性質を有しており、これが同一塗料中での色分れなどの望ましくない現象の原因となっている。

本発明による改質顔料はその表面がシリコーンポリマー皮膜で均一にしかも実質的に完全に被覆されているため、望ましくない色分れが起らない。

また、顔料表面の活性がシリコーンポリマー皮膜で封鎖されているので、塗膜の経時劣化を有効に防ぐことができる。更に、改質顔料表面のシリ

シリコーン油を混合しこれを粉体に吹付ける被覆方法、結合油とシリコーン油の混合油と粉体とを混合した後焼付処理を行う被覆方法等が知られている。

しかしながら従来の技術では、防水性、安定性および使用性を必ずしも満足するものではなかった。すなわち、従来のシリコーン被覆では必ずしも安定性が十分ではなく、金属石けん被覆、シリカ被覆などでは十分な防水性は得られない。

これに対して本発明の改質粉体を配合すると、十分な防水性があり安定性が高くかつ使用感触の優れた化粧料を得ることができる。

本発明によって処理してから化粧料に配合することの好ましい粉体は通常化粧料において用いられる粉体で、例えばタルク、カオリン、セリサイト、白雲母、合成雲母、金雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、バーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、珪ソウ土、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、硫酸バリウム、ケイ酸ストロン

チウム、タングステン酸金属塩、シリカ、ヒドロキシアバタイト、ゼオライト、窒化ホウ素、セラミクスピウダー等の無機粉末、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、ベンゾグアナミンパウダー、四溴化エチレンパウダー、ジスチレンベンゼンビンホールボリマーパウダー、微結晶セルロース等の有機粉体、酸化チタン、酸化亜鉛等の無機白色顔料、酸化鉄（ベンガラ）、チタン酸鉄等の無機赤色系顔料、 γ -酸化鉄等の無機褐色系顔料、黄酸化鉄、黄土等の無機黄色系顔料、黒酸化鉄、カーボンブラック等の無機黑色系顔料、マンゴバイオレット、コバルトバイオレット等の無機紫色顔料、酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルト等の無機緑色系顔料、群青、紺青等の無機青色系顔料、酸化チタンコーテッド雲母、酸化チタンコーテッドオキシ塩化ビスマス、オキシ塩化ビスマス、酸化チタンコーテッドタルク、魚鱗箔、着色酸化チタンコーテッド雲母等のパール顔料、アルミニウムパウダー、カッパーパウダー等の金属粉末顔料、赤色 201号、赤色 202号、赤色 204

号、赤色 205号、赤色 220号、赤色 226号、赤色 228号、赤色 405号、橙色 203号、橙色 204号、黄色 205号、黄色 401号及び青色 404号等の有機顔料、赤色 3号、赤色 104号、赤色 106号、赤色 227号、赤色 230号、赤色 401号、赤色 505号、橙色 205号、黄色 4号、黄色 5号、黄色 202号、黄色 203号、緑色 3号及び青色 1号のジルコニウム、バリウム又はアルミニウムレーキ等の有機顔料、クロロフィル、 β -カロチン等の天然色素等が用いられるが、これに限定されるものではない。

表面を被覆するシリコーンポリマー化合物の分子量は20万以上であることが好ましい。分子量が20万未満のものは完全な被覆が得られにくく十分な撥水性を発揮しないことがある。

本発明による改質粉体の配合量は化粧料全量中の1~100重量%である。

この化粧料には本発明の改質粉体の他に必要に応じてスクワラン、流動バラフィン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス、オゾケライト、セレシン、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステア

リン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、セチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オレイルアルコール、セチル-2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルバルテナート、2-オクチルドデシルミリステート、2-オクチルドデシルガムエステル、ネオペンチルグリコール-2-エチルヘキサノート、イソオクチル酸トリグリセライド、2-オクチルドデシルオレエート、イソプロピルミリステート、イソステアリン酸トリグリセライド、ヤシ油脂肪酸トリグリセライド、オリーブ油、アボガド油、ミツロウ、ミリスチルミリステート、ミンク油、ラノリン、ジメチルポリシロキサン等の各種炭化水素、高級脂肪酸、油脂類、エステル類、高級アルコール、ロウ類、シリコン油等の油分、アセトン、トルエン、酢酸ブチル、酢酸エチル等の有機溶剤、アルキッド樹脂、尿素樹脂等の樹脂、カンファー、クエン酸アセチルトリプチル等の可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、界面活性剤、保湿剤、香料、水、アルコール、増粘剤等を配合することができる。

本発明の改質粉体を配合した化粧料は、撥水性が高く、肌へののびが良く化粧くずれが少ない。しかも粉体表面の被覆が強固で緻密で均質なので、安定性の良好な化粧料が得られる。

例えば、化粧料中に配合される香料は、しばしば粉体の活性により分解されやすく、しばしば変臭等を起こすが、本発明の改質粉体を配合した化粧料ではこのようなことはない。

また、本発明の改質粉体は粉体中、油分中あるいは溶媒中において優れた分散性を示すため、処理される粉体としてパール顔料を使用した場合には、つやに優れた化粧料になるし、処理される粉体として酸化チタンを使用した場合は、凝聚することなく紫外線防禦能に優れ、メーキャップ効果良好な化粧料を得ることができる。

赤色 202号は α 型、 β 型という2つの結晶型を有しており、 β 型は水の存在下で α 型に変化し色が変わる。このような有機顔料も本発明によるシリコーン被覆により表面が完全に被覆されるので水の存在下でも α 型に変化することなく、安定

な化粧料となる。

群青は酸によって分解し、硫化水素を放出するが本発明に被覆によりこのような問題も解消する。

更に、本発明による改質粉体の一例又は二種以上と、水および（または）低級アルコールとを含有してなる安定性および使用性の優れた化粧料を調製することもできる。

無機および有機粉体は従来から着色剤等として化粧料に配合されているが、表面が親水的であったり疎水的であったり、あるいは表面活性を持つ場合等があって、乳化化粧料等の水および（または）低級アルコールを含有してなる化粧料中に粉体を配合する際には疎水性または親水性表面処理を施したり、あるいは分散剤を添加するといったような対策を探ることが多い。

従来、化粧料に配合される粉体の処理法として知られるものとして、

①界面活性剤を吸着させる。

②脂肪酸を吸着させる。

③アルキルポリシロキサンで表面を被覆する。

④メチルハイドロジェンポリシロキサンで表面架橋重合を行なう。

等が知られている。

しかしながら、界面活性剤を吸着させた粉体および脂肪酸を吸着させた粉体は吸着される粉体の表面状態により吸着力に差があるため均一表面処理がしにくく、また溶媒や共存する界面活性物質の影響を受けて脱着することもある。

一方、アルキレンポリシロキサンで被覆した粉体は均一に被覆されるが、溶媒によって溶出してしまいうという欠点がある。メチルハイドロジェンポリシロキサンを表面架橋重合させた粉体は表面上で該ポリシロキサンが樹脂化するので均一で溶媒への溶解性も低く優れているが、SI-H基が残存していることにより水やエタノール等と接触すると水素ガスが発生して製品の安定性を損なうという欠点があった。製品製造中の危険性もある。

また上記の従来知られた方法は、いずれも熱エネルギーまたはメカノケミカルエネルギーを必要とし、処理する際に粉体の特性（粒子の形状、粉

体粒子径、結晶型）の変化を起こすという欠点をも有している。

従って、従来の処理により得られた粉体を配合した乳化化粧料等の水または低級アルコールを含有する化粧料において、より安定性の高い製品が望まれているにもかかわらず、満足すべきものがなかった。

これに対して、本発明による改質粉体を、乳化化粧料等のように水および（または）アルコールを含有する化粧料へ配合することにより、上記問題を解決し、安定性および使用性の優れた化粧料を得ることができる。

本発明にかかる安定な粉体は、通常化粧料に配合される成分、特に薬剤、香料に対して分解作用がないだけでなく、メチルハイドロジェンポリシロキサンの表面重合によって処理された粉体のように、水または低級アルコールと接触しても水素が発生することはない。また、上記シリコーンポリマーの皮膜は薄く透明性が高いため、本発明の表面処理を行なった粉体は、未処理のものと色調

において差異がなく磁性を持つものについても磁性特性の差異はない。

このような性質に加えて本発明の処理粉体は疎水性が高く、本質的に油相中での分散が良好であり、油相に添加し分散した後に水相へ乳化することにより安定で使用性良好な水中油型乳化化粧料が、また油相に添加し分散した後に水相を乳化して安定で使用性良好な油中水型乳化化粧料が得られる。

本発明によって改質してから化粧料に配合することの好ましい粉体は、例えば、ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸マグネシウム、タルク、カオリン、雲母、合成雲母、ベントナイト、チタン被覆雲母、オキシ塩化ビスマス、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、二酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、群青、紺青、酸化クロム、水酸化クロム、ゼオライト、窒化ホウ素、セラミックパウダー、カラミンおよびカーボンブラック等の無機粉体、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリス

チレン、ポリウレタン、ビニル樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸樹脂、メラミン樹脂、エボキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ジビニルベンゼン・スチレン共重合体、および上記化合物の単量体の2種以上から成る共重合体、セルロイド、アセチルセルロース、多糖類、タンパク質、硬タンパク質等の有機粉体、赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色228号、赤色405号、橙色203号、橙色204号、黄色205号、黄色401号及び青色404号等の有機顔料、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色227号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、橙色205号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、緑色3号および青色1号のジルコニアム、バリウムまたはアルミニウムレーキ等の有機顔料があげられるが、必ずしもこれに限定されるものではない。

また、粉体の粒子径は特に制限はないが0.001～200μの広範囲であり、特に0.001～0.1μの

微粒子のものも均一な薄膜におおわれて使用できる。

前記の第1段階で得られた粉体はそれ自体比較的安定ではあるが、水および（または）低級アルコールを含有する化粧料中に安定に配合するためには、さらに第2段階のスペーサー化合物の導入後第3段階の化学修飾による処理が必要である。

前記の最終段階で粉体表面にオレフィンを導入して得られた粉体はまさに疎水性であって、表面活性がなく、従来Si-H基の残存が見られたメチルハイドロジエンポリシロキサンで表面処理された粉体に比べて格段の安定性を有し、反応性が低く、水や低級アルコールとの接触によっても何ら変化が生じないことから、水および（または）低級アルコールと共に製品中に配合することができる。

従って、本発明によって得られた化粧料の安定性や使用性は配合された粉体によって変質、劣化等を起こさず良好なものである。

本発明によれば、ペンドント基をもつシリコンポリマーで被覆した粉体は、たとえ水性系また

は乳化系に配合した場合でも、Si-H部分からの水素の発生を防止することができる。

更に本発明によれば、例えば長鎖アルキル基を導入して粉体に疎水性を付与することにより、親油性（または疎水性）の高い粉体を得ることができる。更に、例えば最終段階でポリグリシル基やカルボキシル基を導入することにより、親水性の高い粉体を得ることもできる。従って、本発明による改質粉体は媒質中で極めて優れた分散性をもつことができ、例えば本発明による改質超微粒状二酸化チタン粉体をサンスクリーン製剤中に配合すると、その分散性が優れていることにより、従来の超微粒状二酸化チタン粉体を配合したものよりも3～4倍の紫外線遮断率を得ることができる。

上記本発明で用いる表面処理粉体の化粧料中の配合量は化粧料全量中の0.01～90重量%、好ましくは0.1～80重量%である。

水および（または）低級アルコールの配合量は化粧料全量中の5～90重量%である。

本発明による改質粉体を配合した化粧料は、粉体による不安定化がないので、上記の必須成分の他に通常化粧料に使用される成分が安定に配合し得る。

例えば、水相成分としてプロピレングリコール、ジフロビレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリン、マルチトール、ソルビトール、ポリエチレングリコール、ヒアルロン酸ナトリウム、ビロリドンカルボン酸塩等の保湿剤、ワセリン、ラノリン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバロウ、キャンドリラロウ、高級脂肪酸、高級アルコール等の固型・半固型油分、スクワラン、流動バラフィン、エステル油、トリグリセライド等の流動油粉、無機顔料、有機顔料、染料等の色材、他の粉体、カチオン性活性材、アニオン性活性材、非イオン性活性剤、両性活性剤等の界面活性剤、ビタミンE、ビタミンBアセテート等の薬剤、收敛剤、酸化防止剤、防腐剤、香料、クエン酸、クエン酸ナトリウム、乳酸、乳酸ナトリウム、第2リン酸ナトリウム等の

pH調整剤、有機変性モンモリロナイト等の増粘剤、紫外線吸収剤等は本発明の効果を損なわない質的、量的範囲内で配合可能である。

本発明による改質固体材料のうち、最終段階で生理活性物質を導入したものは、担体の材質、形状を自由に選択できること、特に担体が粉末の場合には製造工程中に担体が凝集しないため高密度に導入できることから有利である。

特に本発明により超微粒子磁性材料に生物学的活性体を導入したものは、従来の直接シランカップラーで処理した後にポリマー被覆してそこに生理活性物質を導入する方法に比べて、導入量が高密度である。

本発明における生理活性物質とは、例えば、酵素、補酵素、酵素阻害剤、ホルモン、抗生物質、殺菌剤、抗癌剤、免疫反応性物質等動植物などの生理機能に重要な影響を与える物質をいう。

酵素としてはたとえば、コリンエステラーゼ、コレステロールエステラーゼ、クロロフィラーゼ、レシチナーゼ、リバーゼ、ペクターゼ、 fosf

アターゼ、スルファターゼなどのエステラーゼ、アミラーゼ、ヒアルロニダーゼ、ヘパリナーゼ、イヌラーゼ、リゾチーム、インペルターゼ、α-D-グルコシダーゼ、β-グルコシダーゼ、α-ガラクトシダーゼ、ラクターゼ、α-マンノシダーゼ、チオグリコシダーゼ等の炭水化物加水分解酵素、 fosfオフリラーゼ、ヘキソキナーゼ、フラクトキナーゼ、ガラクトキナーゼ、スクレオシドキナーゼ等のリン酸化・リン酸転移に関する酵素、リボスクレアーゼ、デオキシリボスクレアーゼ、スクレオシドヒドロラーゼ、スクレオデアミナーゼ、バルビッラーゼ、ウリカーゼ等の核酸代謝に関する酵素、カルボキシペプチダーゼ、ロイシンアミノペプチダーゼ、デヒドロペプチダーゼ、ペプシン、トリプシン、キモトリプシン、パパイン、プロテアーゼ、アルギナーゼ、ウレアーゼ、アスパルターゼ、グルタミナーゼ、トランスアミナーゼウロカーゼ、チロシン酸化酵素等のタンパク質分解・アミノ酸代謝に関する酵素、アルドラーゼ、トランスケトラーゼ、グリオキサーゼ、

カルボキシラーゼ等の糖代謝に関する酵素、クロトナーゼ、アセトキナーゼ、アセチルCoAトランスフェラーゼ、デアシラーゼ、コリンアセチラーゼ等の脂肪代謝に関する酵素の他スマラーゼ、マリックエンザイム、チアミナーゼ、ヒドロゲナーゼ、チトクローム、カタラーゼ、ペルオキシダーゼ、ラッカーゼ、ルシフェラーゼなどがあげられる。

補酵素としては、ビリドキサールリン酸、ニコチニアデニンジスクレオチドなどがあげられる。ビタミンとしては、ビタミンA₁, B₁, B₂, B₆, ニコチン酸、パンテン酸、葉酸、ビタミンB₁₂, ビタミンC, D, E, F, H, K, L, Pなどがあげられる。

ホルモンとしてはステロイド系のエストロジエン、エストラジオール、エストリオール、テストステロン、コーチゾン、タンパク質系のインシュリン、ACTH、ゴナドトロピンなどがあげられる。抗生物質としては、クロキサリシン、シクロキサリシン、フルクロキサリシン、ビペラシリンなどのペニシ

リン類、セファロリジン、セファログリシン、セファゾリン、セフラジン、セフラゾール、セファトリジンなどのセファロスボリン類、ストレプトマイシン、カナマイシン、パロモマイシンリボスタマイシン、アミカシン、トブラマイシンなどのアミノグリコシド類、テトラサイクリン、オキシテトラサイクリン、ドキシサイクリン、ミノサイクリンなどのテトラサイクリン類、エリスロマイシン、スピラマイシン、ミデカマイシンなどのマクロライド類、その他リンコマイシン、ミカマイシン、グラミシジンS、コリスチン、カブレオマイシン、サイクロセリン、ビマリシン、マイトイシンC、アクチノマイシン、ブレオマイシン、ドキソルビシンなどがあげられる。

殺菌剤としてはアクリノール、アクリルラビン、ニトロフラゾン、塩化ベンザルコニウム、アルキルジアミノエチルグリシン塩酸塩などがあげられる。

抗癌剤としてはニトロゲンマスターード、ニトロミン、クロラムブシル、サイクロフォスファミド、

メルファラン、ウラシルマスター、マンノムスチン、ドーバン、トレニモン、ブスルファン、ビボスルファン、エトグルシド、エポキシプロビジン、ヘキサメチルムラミン、ジプロモマニトール、6-メルカブトブリン、ウラシル、シタラビン、チオテバ、ドキソルビシン、ネオカルチノスタン、ヒドロキシウレアなどがあげられる。酵素阻害剤としてはアプロチニン、ヘパリンなどがあげられる。

このように酵素が固定化されたものは補酵素、酵素阻害剤の分離精製に、補酵素あるいは酵素阻害剤を固定化したものは酵素の分離精製に、ホルモンが固定化されたものはホルモンセレブターの分離精製に、抗原が固定化されたものは抗体の分離精製に用いることができる。

また、それらの特異的吸着体はエンザイムイムノアッセイおよびラジオイムノアッセイ用臨床検査材料として甲状腺ホルモン、アンジオテンシン等の定量に用いることができる。

また、それらの特異的吸着体を用いて体液より種

々の有害物質を除去することにより、種々の疾患を治療することができる。

(実施例)

次に、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、これは本発明を限定するものではない。

実施例1 容積100Lの回転式ダブルコーン型反応槽（ステンレススチール製、保温ジャケット付き）中に球型5μmのシリカゲル10kgを入れた。その反応槽、およびそれに直結して容積10Lの処理液供給タンク（ステンレススチール製、保温ジャケット付き）の温度は、90℃に加熱した熱媒体を循環ポンプで熱媒体加熱槽から各保温ジャケットに供給して90℃とする。処理タンクにテトラメチルテトラハイドロジエンシクロテトラシロキサン5kgを加え、処理液供給タンクに窒素ガスを2L/min供給して、処理液をバーリングさせた。なお、反応槽には凝縮器が取り付けてあり、窒素ガスがそこから放出され、未反応の処理剤が回収できるようになっている。また、反応槽は

10分間隔で1分間回転させ、反応槽内でシリカゲルを混合する操作を10時間繰り返し、処理粉体12.5kgを探り出した。この処理粉体は著しい疎水性を示し、リナロール分解能は消失していた。

実施例1.1 実施例1のシリコーンポリマー被覆シリカゲル100gを500mLのナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸10mg、アリルグリシジルエーテル100mLおよびイソプロピルアルコール100mLを加えて油浴中で6時間80℃で加熱還流した後、グラスフィルター（G-4）を用いて滤過し、さらにアセトン1000mLで洗浄し、脱気乾燥を行いスペーサー基付加シリカゲルを得た。

実施例1.1.1 実施例1.1で得られたスペーサー基付加シリカゲル50gを200mLのナス型フラスコに取り、これに0.5規定硫酸100mLを加えて油浴中で2時間100℃で加熱した後、グラスフィルター（G-4）を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行い水酸基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体3gをパッカーとボ

ンプを用い、内径4.6mmおよび長さ25cmのステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてヘブタンを流速1mL/minで流し、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンおよび2,3-ベンツアントラセンの標準混合物を注入し、UV検出器を用いて254nmで検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
ベンゼン	3.4	7200
ナフタレン	3.7	7100
アントラセン	4.1	7200
2,3-ベンツアントラセン	4.7	6800

実施例1.1.2 実施例1.1で得られたスペーサー基付加シリカゲル50gを200mLのナス型フラ

スコに取り、これに 1 mol / L 亜硫酸ナトリウム水溶液 100mL を加えて油浴中で 4 時間 100°C で加熱した後、グラスフィルター (G-4) を用いて濾過し、水洗後、脱気乾燥を行いスルフォン酸ナトリウムで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をバッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーを接続した。移動相として 2 M 酢酸アンモニウム-酢酸 (pH 4.6) を流速 1 mL/min で流し、ウラシル、グアニン、アデニンおよびシトシンの標準混合物を注入し、UV 検出器を用いて 254nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

以下余白

試 料	保持時間 (分)	理論段数
ウラシル	6.2	6900
グアニン	9.4	7000
アデニン	15.3	7000
シトシン	18.6	7200

実施例 1.1.3 実施例 1.1 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにアンモニア水 100mL を加えて油浴中で 4 時間 80°C で加熱した後、グラスフィルター (G-4) を用いて濾過し、水洗後、脱気乾燥を行いアミノ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をバッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてアクリロニトリル/水 (75/25) を流速 2 mL/min で流し、フルクトース、グルコース、サッカロー

ス、マルトースおよびラクトースの標準混合物を注入し、RI 検出器を用いて検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試 料	保持時間 (分)	理論段数
フルクトース	3.1	9000
グルコース	3.8	7200
サッカロース	5.1	7300
マルトース	5.9	7200
ラクトース	6.6	7300

この得られた表面修飾粉体 3 g をバッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相として 0.1 M リン酸一ナトリウム-リン酸二ナトリウム/アセトニトリル (80/20) を流速 1 mL/min で流し、システィジン-リン酸、グアノシン-リン酸およびアデノシン-リン酸の標準混合物を注入し、UV 検出器を用いて 254nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試 料	保持時間 (分)	理論段数
システィジン-リン酸	3.6	8800
グアノシン-リン酸	6.9	8800
アデノシン-リン酸	10.5	9000

実施例 1.1.4 実施例 1.1 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにジエチルアミン 100mL を加えて油浴中で 4 時間 55°C で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて濾過し、さらにアセトン 500mL で洗浄し、脱気乾燥を行いジエチルアミノ基で表面修飾した粉体を得た。

実施例 1.1.5 実施例 1.1 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに 0.5 mol / L シアン化水素水溶液 100mL を加えて油浴中で 4 時間 100°C で加热還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いシアノ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてエタノール / ヘキサン (10/90) を流速 2 mL/min で流し、エストロン、エストラディオール、ヒドロコルチゾンおよびデキサメタゾンの標準混合物を注入し、UV 検出器を用いて 254nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試 料	保持時間 (分)	理論段数
エストロン	4.1	9900
エストラディオール	4.7	9800
ヒドロコルチゾン	8.2	10100
デキサメタゾン	9.6	10000

実施例 1.1.6 実施例 1.1 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにモノグリセリン 150mL および四フッ化ホウ素亜鉛 0.1 g を加えて油浴中で 4 時間 100°C で加热還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いモノグリセリンで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例 1.1.7 実施例 1.1 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにジグリセリン 100mL および四フッ化ホウ素亜鉛 0.1 g を加えて油浴中で 4 時

間 100°C で加热還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いジグリセリンで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例 1.2 実施例 1 のシリコーンポリマー被覆シリカゲル 100 g を 500mL のナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸 1.0 mg、グリセロール - α - モノアリルエーテル 100mL およびイソプロピルアルコール 100mL を加えた油浴中で 6 時間 80°C で加热還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトンで洗浄し、脱気乾燥を行いスペーサー基付加シリカゲルを得た。

実施例 1.1.1.1 実施例 1.1.1 で得られた表面修飾粉体、または実施例 1.2 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに 1.5 mol / L 過ヨウ酸ナトリウム水溶液 100mL (pH 8.5) および過マンガン酸カリウム 1.5 g を加えて油浴中で 2 時間 100°C

で加热した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いカルボキシ基表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相として 0.025% リン酸 - 50 mM リン酸 - カリウムを流速 2 mL/min で流し、ノルエビネフリン、エビネフリンおよびドーパミンの標準混合物を注入し、UV 検出器を用いて 254nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試 料	保持時間 (分)	理論段数
ノルエビネフリン	5.4	6000
エビネフリン	6.3	6100
ドーパミン	10.1	6100

実施例1.1.2.1 実施例1.1.2で得られた表面修飾粉体50gを200mLのナス型フラスコに取り、これに0.1N塩酸100mLを加えて油浴中で2時間100℃で加热還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いスルフォン基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体3gをパッカーとポンプを用い、内径4.6mmおよび長さ5cmのステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてクエン酸リチウム緩衝液および反応試薬としてニンヒドリン試薬をそれぞれ流速0.5mL/minで流し、ホスホセリン、尿素およびアスパギン酸の標準混合物を注入し、VIS検出器を用いて570nmで検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

以下余白

試料	保持時間(分)	理論段数
ホスホセリン	4.2	7000
尿素	8.6	6800
アスパギン酸	12.4	7200

実施例1.1.3.1 実施例1.1.3で得られた表面修飾粉体10gを100mLのナス型フラスコに取り、これにリン酸緩衝液(pH3.0)50mLによく分散させ、1-Eチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジミド塩酸塩1gおよびリバーゼ1gを加えて、室温で24時間放置した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、さらに水500mLで洗净し、脱気乾燥を行いリバーゼ結合シリカゲルを得た。

実施例1.1.4.1 実施例1.1.4で得られた表面修飾粉体50gを200mLのナス型フラスコに取り、これにヨウ化エチル100mLを加えて窒素ガス100mL/minを流しながら油浴中で2時間80℃で加热還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、さらにアセトン1000mLで洗净し、脱気乾燥を行いリバーゼ結合シリカゲルを得た。

を用いて滤過し、さらにアセトン500mLで洗净し、脱気乾燥を行い四級アンモニウム塩で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体3gをパッカーとポンプを用い、内径4.6mmおよび長さ25cmのステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相として1mMフタル酸(pH3.4)を流速1.5mL/minで流し、酢酸、乳酸、コハク酸およびギ酸の標準混合物を注入し、EC検出器を用いて検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
酢酸	1.6	8000
乳酸	3.9	8100
コハク酸	5.0	7900
ギ酸	6.2	8100

実施例1.3 実施例1のシリコーンポリマー被覆シリカゲル100gを500mLのナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸10mg、アリルアルコール100mLおよびイソプロピルアルコール100mLを加えて油浴中で4時間80℃で加热還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、さらにアセトン1000mLで洗净し、脱気乾燥を行いスペーサー基付加シリカゲルを得た。

実施例1.3.1 実施例1.3で得られたスペーサー基付加シリカゲル50gを200mLのナス型フラスコに取り、これに1.5mol/L過ヨウ酸ナトリウム水溶液100mL(pH8.5)および過マンガン酸カリウム1.5gを加えて油浴中で2時間100℃で加热した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いカルボキシ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体3gをパッカーとポンプを用い、内径4.6mmおよび長さ25cmのステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填

し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相として 0.025% リン酸 - 50 mM リン酸 - カリウムを流速 1 mL/min で流し、ノルエビネフリン、エビネフリンおよびドーパミンの標準混合物を注入し、UV 検出器を用いて 254nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
ノルエビネフリン	5.4	5900
エビネフリン	6.1	5900
ドーパミン	10.2	6100

実施例 1.3.2 実施例 1.3 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに塩化チオニル 100mL を加えて 24 時間、室温で攪拌した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン

500mL で洗浄し、脱気乾燥を行いクロル基で表面修飾した粉体を得た。

実施例 1.4 実施例 1 のシリコーンポリマー被覆シリカゲル 100 g を 500mL のナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸 1.0 g、塩化アリル 100mL およびクロロホルム 100mL を加えて油浴中で 4 時間 60°C で加热還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 1000mL で洗浄し、脱気乾燥を行いスペーサー基付加シリカゲルを得た。

実施例 1.3.2.1 実施例 1.3.2 で得られた表面修飾粉体、または実施例 1.4 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに塩化窒素 50 mL、ジクロルエタン 50 mL および塩化アルミニウム 1 g を加えて 1 時間 -10°C で反応させた後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 500mL で洗浄し、脱気乾燥を行いアミノ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとボ

ンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてアクリロニトリル / 水 (75/25) を流速 2 mL/min で流し、フルクトース、グルコース、サッカロース、マルトースおよびラクトースの標準混合物を注入し、R I 検出器を用いて検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
フルクトース	3.0	9100
グルコース	3.7	7200
サッカロース	5.0	7000
マルトース	5.7	6900
ラクトース	6.5	7200

実施例 1.3.2.2 実施例 1.3.2 で得られた表面修飾粉体、または実施例 1.4 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに 1 mol/L 草酸ナトリウム 100mL を加えて 5 時間 100°C で加热還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いスルファン酸ナトリウムで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとボンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相として 2 M 酢酸アンモニウム - 酢酸 (pH 4.6) を流速 1 mL/min で流し、ウラシル、グアニン、アデニンおよびシトシンの標準混合物を注入し、UV 検出器を用いて 254nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試 料	保持時間(分)	理論段数
ウラシル	6.3	6900
グアニン	9.6	7100
アデニン	15.2	6900
シトシン	18.4	7000

実施例 1.3.2.3 実施例 1.3.2 で得られた表面修飾粉体、または実施例 1.4 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに 1 mol / L シアン化水素水溶液 100mL を加えて 6 時間 100°C で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて濾過し、水洗後、脱気乾燥を行いシアノ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてエ

タノール／ヘキサン (10/90) を流速 2 mL/min で流し、エストロン、エストラディオール、ヒドロコルチゾンおよびデキサメタゾンの標準混合物を注入し、UV 検出器を用いて 254nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試 料	保持時間(分)	理論段数
エストロン	4.0	9500
エストラディオール	4.5	9400
ヒドロコルチゾン	8.1	9400
デキサメタゾン	9.4	9300

実施例 1.5 実施例 1 のシリコーンポリマー被覆シリカゲル 100 g を 500mL のナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸 1.0 mL、アリルスルфон酸ナトリウム 50 g およびジメチルスルフォキシド 200mL を加えて油浴中で 4 時間 120°C で加熱還流した後、グラスフィルター (G

-4) を用いて濾過し、水洗後、脱気乾燥を行いスペーサー基付加シリカゲルを得た。

実施例 1.5.1 実施例 1.3.2.2 で得られた表面修飾粉体、または実施例 1.5 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに 0.1 N 塩酸 100mL を加えて油浴中で 2 時間 100°C で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて濾過し、さらにアセトン 500mL で洗净し、脱気乾燥を行いスルファン基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 5 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてクエン酸リチウム緩衝液および反応試薬としてニンヒドリン試薬をそれぞれ流速 0.5 mL/min で流し、ホスホセリン、尿素およびアスパラギン酸の標準混合物を注入し、VIS 検出器を用いて 570nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピー

クの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試 料	保持時間(分)	理論段数
ホスホセリン	4.1	6900
尿 素	8.7	6800
アスパラギン酸	12.2	6900

実施例 1.6 実施例 1 のシリコーンポリマー被覆シリカゲル 100 g を 500mL のナス型フラスコに取り、これに触媒としてトリブチルアミン塩化白金酸塩 1.0 mL、アリルフェニルエーテル 100mL およびトルエン 100mL を加えて油浴中で 4 時間 110°C で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて濾過し、さらにアセトン 1000mL で洗净し、脱気乾燥を行いスペーサー基付加シリカゲルを得た。

実施例 1.6.1 実施例 1.6 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにカリウム-チーブトキシド

0.5 g およびベンタン 100mL を加え、さらに二酸化炭素を流速 5.0 mL/min で流しながら室温で 5 時間反応した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 500mL で洗浄し、脱気乾燥を行いカルボキシ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相として 0.025% H_3PO_4 - 50 mM KH_2PO_4 を流速 1 mL/min で流し、ノルエビネフリン、エビネフリンおよびドーパミンの標準混合物を注入し、UV 検出器を用いて 254nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

以下余白

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてエタノール/ヘキサン (10/90) を流速 2 mL/min で流し、エストロン、エストラディオール、ヒドロコルチゾンおよびデキサメタゾンの標準混合物を注入し、UV 検出器を用いて 254nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間 (分)	理論段数
エストロン	4.2	9900
エストラディオール	4.8	9800
ヒドロコルチゾン	8.4	10200
デキサメタゾン	9.7	10100

試料	保持時間 (分)	理論段数
ノルエビネフリン	5.4	5900
エビネフリン	6.1	5900
ドーパミン	10.2	6100

実施例 1.6.1.1 実施例 1.6.1 で得られた表面修飾粉体 5.0 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにジイソブチル水素化アルミニウム 3.0 g およびジオキサン 100mL を加え 5 時間 0 ℃ で反応させた後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 500mL で洗浄し、脱気乾燥を行った。十分乾燥した後、この粉体 5.0 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにトルエン 100mL およびヨウ素 0.5 g を加え、さらにアンモニアガスを流速 200mL/min で流しながら室温で 4 時間反応させた後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 500mL で洗浄し、脱気乾燥を行いシアノ基で表面修飾した粉体を得た。

実施例 1.6.2 実施例 1.6 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 5.0 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに濃硝酸 5.0 mL および濃硫酸 5.0 mL を加え 2 時間室温で反応させた後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行った。十分乾燥した後、この粉体 5.0 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに蒸留水 100mL および鉄粉 0.5 g を加えて油浴中で 6 時間 100℃ で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いアミノ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 2.5 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてアクリロニトリル/水 (75/25) を流速 2 mL/min で流し、フルクトース、グルコース、サッカロース、マルトースおよびラクトースの標準混合物を注入し、RI 検出器を用いて検出し、クロマトグ

ラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
フルクトース	3.1	8900
グルコース	3.8	7100
サッカロース	4.8	7000
マルトース	5.5	6800
ラクトース	6.3	7100

実施例1.6.3 実施例1.6で得られたスペーサー基付加シリカゲル50gを200mℓのナス型フラスコに取り、これに5%発煙硫酸100mℓを加え油浴中で4時間100℃で加熱還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いスルフォン基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体3gをパッカーとポンプを用い、内径4.6mmおよび長さ5cmのステン

レススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてクエン酸リチウム緩衝液および反応試薬としてニンヒドリン試薬をそれぞれ流速0.5mℓ/minで流し、ホスホセリン、尿素およびアスパラギン酸の標準混合物を注入し、VIS検出器を用いて570nmで検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
ホスホセリン	4.3	7900
尿素	8.4	6700
アスパラギン酸	12.2	7000

実施例1.6.3.1 実施例1.6.3で得られた表面修飾粉体50gを200mℓのナス型フラスコに取り、これに1mol/L水酸化カルシウム水溶液100mℓを加えて油浴中で4時間100℃で加熱還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いスルフォン酸ナトリウムで表面修飾した粉体を得た。

した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行った。十分乾燥した後、この粉体50gを200mℓのナス型フラスコに取り、これに1mol/L炭酸ナトリウム水溶液100mℓを加えて油浴中で5時間100℃で加熱還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いスルフォン酸ナトリウムで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体3gをパッカーとポンプを用い、内径4.6mmおよび長さ2.5cmのステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相として2M酢酸アンモニウム-酢酸(pH4.6)を流速1mℓ/minで流し、ウラシル、グアニン、アデニンおよびシトシンの標準混合物を注入し、UV検出器を用いて254nmで検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
ウラシル	6.1	6600
グアニン	9.4	7000
アデニン	15.1	6800
シトシン	18.3	7100

実施例1.7 実施例1のシリコーンポリマー被覆シリカゲル100gを500mℓのナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸1.0g、ステレン100mℓ、バラーテープチルカテコール0.5gおよびトルエン100mℓを加えて油浴中で4時間110℃で加熱還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、さらにアセトン1000mℓで洗净し、脱気乾燥を行いスペーサー基付加シリカゲルを得た。

実施例1.7.1 実施例1.7で得られたスペーサー基付加シリカゲル50gを200mℓのナス型フラスコに取り、これにカリウム-テープトキシド0.5gおよびベンタン100mℓを加え、さらに二

酸化炭素を流速 5.0 mL/min で流しながら室温で 5 時間反応した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 500mL で洗浄し、脱気乾燥を行いカルボキシ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた多段階表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。

移動相として 0.025% H₃PO₄-50 mM KH₂PO₄ を流速 1 mL/min で流し、ノルエビネフリン、エビネフリンおよびドーバミンの標準混合物を注入し、UV 検出器を用いて 254nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

以下余白

試料	保持時間 (分)	理論段数
ノルエビネフリン	5.4	8900
エビネフリン	6.1	8900
ドーバミン	10.2	9100

実施例 1.7.1.1 実施例 1.7.1 で得られた表面修飾粉体 5.0 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにジイソブチル水素化アルミニウム 3.0 g およびジオキサン 100mL を加え 6 時間 0 ℃ で反応させた後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 500mL で洗浄し、脱気乾燥を行った。十分乾燥した後、この粉体 5.0 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにトルエン 100mL およびヨウ素 0.5 g を加え、さらにアンモニアガスを流速 200 mL/min で流しながら室温で 4 時間反応させた後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 500mL で洗浄し、脱気乾燥を行いシアノ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてエタノール/ヘキサン (10/90) を流速 2 mL/min で流し、エストロン、エストラディオール、ヒドロコルチゾンおよびデキサメタゾンの標準混合物を注入し、UV 検出器を用いて 254nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間 (分)	理論段数
エストロン	4.3	9900
エストラディオール	4.9	9900
ヒドロコルチゾン	8.5	10000
デクサメタゾン	9.7	9900

実施例 1.7.2 実施例 1.7 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 5.0 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに濃硝酸 5.0 mL および濃硫酸 5.0 mL を加え 2 時間室温で反応させた後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行った。十分乾燥した後、この粉体 5.0 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに蒸留水 150mL および鉄粉 0.5 g を加えて油浴中で 6 時間 100℃ で加热還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いアミノ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてアクリロニトリル/水 (75/25) を流速 2 mL/min で流し、フルクトース、グルコース、サッカロース、マルトースおよびラクトースの標準混合物を注入し、R 1 検出器を用いて検出し、クロマトグ

ラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
フルクトース	3.2	8800
グルコース	3.9	7000
サッカロース	5.0	7100
マルトース	5.4	6900
ラクトース	6.4	7200

実施例 1.7.3 実施例 1.7 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに 5% 発煙硫酸 100mL を加え油浴中で 4 時間 100°C で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いアミノ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 5 cm のステン

レススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてクエン酸リチウム緩衝液および反応試薬としてニンヒドリン試薬をそれぞれ流速 0.5 mL/min で流し、ホスホセリン、尿素およびアスパラギン酸の標準混合物を注入し、VIS 検出器を用いて 570nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
ホスホセリン	4.2	6800
尿素	8.5	6800
アスパラギン酸	12.3	7000

実施例 1.7.3.1 実施例 1.7.3 で得られた表面修飾粉体 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに 1 mol/L 水酸化カルシウム水溶液 100 mL を加え油浴中で 4 時間 100°C で加熱還流した

後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行った。十分乾燥した後、この粉体 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに 1 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液 100mL を加えて油浴中で 6 時間 100°C で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いスルフォン酸ナトリウムで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッcker とポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 2.5 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相として 2 M 酢酸アンモニウム - 醋酸 (pH 4.6) を流速 1 mL/min で流し、ウラシル、グアニン、アデニンおよびシトシンの標準混合物を注入し、UV 検出器を用いて 254nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
ウラシル	6.1	6700
グアニン	9.4	7100
アデニン	15.2	6900
シトシン	18.4	7100

実施例 1.8 実施例 1 のシリコーンポリマー被覆シリカゲル 100 g およびアンモニア水をデシケーターに入れ 80°C 4 時間加熱する。これを 0.1 N 塩酸を含んだエタノール水溶液で洗浄する。

この粉末 100 g を 500mL のナス型フラスコに取り、これにアーチグリシドキシプロピルトリメトキシシラン 50 g および水 200mL を加えて 2 時間室温で攪拌した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いスペーサー基付加シリカゲルを得た。

実施例 1.8.1 実施例 1.8 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに 0.5 規定硫酸 100mL を加え

て油浴中で2時間100℃で加熱した後、グラスフィルター（G-4）を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行い水酸基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体3gをパッカーとポンプを用い、内径4.6mmおよび長さ25cmのステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてヘブタンを流速1ml/minで流し、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンおよび2,3-ベンツアントラセンの標準混合物を注入し、UV検出器を用いて254nmで検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

以下余白

試料	保持時間(分)	理論段数
ベンゼン	3.2	6200
ナフタレン	3.5	6100
アントラセン	4.0	6200
2,3-ベンツアントラセン	4.5	6300

実施例1.8.2 実施例1.8で得られたスペーサー基付加シリカゲル50gを200mlのナス型フラスコに取り、これに1mol/L亜硫酸ナトリウム水溶液100mlを加えて油浴中で4時間80℃で加熱した後、グラスフィルター（G-4）を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いスルフォン酸ナトリウムで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体3gをパッカーとポンプを用い、内径4.6mmおよび長さ25cmのステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相として2M酢酸アンモニウム-酢酸(pH4.6)を流速1

ml/minで流し、ウラシル、グアニン、アデニンおよびシトシンの標準混合物を注入し、UV検出器を用いて254nmで検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
ウラシル	6.0	5900
グアニン	9.2	6000
アデニン	15.0	5900
シトシン	18.3	5800

実施例1.8.3 実施例1.8で得られたスペーサー基付加シリカゲル50gを200mlのナス型フラスコに取り、これにアンモニア水100mlを加えて油浴中で4時間80℃で加熱した後、グラスフィルター（G-4）を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いアミノ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体3gをパッカーとボ

ンプを用い、内径4.6mmおよび長さ25cmのステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてアクリロニトリル/水(75/25)を流速2ml/minで流し、フルクトース、グルコース、サッカロース、マルトースおよびラクトースの標準混合物を注入し、RI検出器を用いて検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
フルクトース	3.0	7000
グルコース	3.5	4200
サッカロース	4.9	4300
マルトース	5.6	4200
ラクトース	6.4	4000

実施例 1.8.4 実施例 1.8 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにジエチルアミン 100mL を加えて油浴中で 4 時間 55 ℃で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 500mL で洗浄し、脱気乾燥を行いジエチルアミンで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相として 0.1 M リン酸一ナトリウム-リン酸二ナトリウム/アセトニトリル (80/20) を流速 1 mL/min で流し、システィジン-リン酸、グアノシン-リン酸およびアデノシン-リン酸の標準混合物を注入し、UV 検出器を用いて 254nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間 (分)	理論段数
システィジン 1リン酸	3.2	4800
グアノシン 1リン酸	6.5	4900
アデノシン 1リン酸	10.0	5000

実施例 1.8.5 実施例 1.8 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに 0.5 mol/L シアン化水素水溶液 150mL を加えて油浴中で 4 時間 100 ℃で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いシアノ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてエタノール/ヘキサン (10/90) を流速 2 mL/min

で流し、エストロン、エストラディオール、ヒドロコルチゾンおよびデキサメタゾンの標準混合物を注入し、UV 検出器を用いて 254nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間 (分)	理論段数
エストロン	3.9	6900
エストラディオール	4.4	6800
ヒドロコルチゾン	8.0	7100
デキサメタゾン	9.2	6800

実施例 1.8.6 実施例 1.8 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにモノグリセリン 100mL および四フッ化ホウ素亜鉛 0.1 g を加えて油浴中で 4 時間 100 ℃で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いモノグリセリンで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例 1.8.7 実施例 1.8 で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにジグリセリン 100mL および四フッ化ホウ素亜鉛 0.1 g を加えて油浴中で 4 時間 100 ℃で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いジグリセリンで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例 1.8.1.1 実施例 1.8.1 で得られた表面修飾粉体 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに 1.5 mol/L 過ヨウ酸ナトリウム水溶液 100mL (pH 8.5) および過マンガン酸カリウム 1.5 g を加えて油浴中で 2 時間 100 ℃で加熱した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いカルボキシ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとボ

ンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相として 0.025% リン酸 - 50 mM リン酸一カリウムを流速 1 mL/min で流し、ノルエピネフリン、エピネフリンおよびドーパミンの標準混合物を注入し、UV 検出器を用いて 254 nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
ノルエピネフリン	5.1	4000
エピネフリン	6.0	4200
ドーパミン	9.9	4100

実施例 1.8.2.1 実施例 1.8.2 で得られた表面修飾粉体 5.0 g を 200 mL のナス型フラスコに取り、これに 0.1 N 塩酸 100 mL を加えて油浴中で 2 時間

間 100 °C で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いスルファン酸で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 5 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてクエン酸リチウム緩衝液および反応試薬としてニンヒドリン試薬をそれぞれ流速 0.5 mL/min で流し、ホスホセリン、尿素およびアスパラギン酸の標準混合物を注入し、V 1 S 検出器を用いて 570 nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
ホスホセリン	4.0	5000
尿素	8.3	4900
アスパラギン酸	12.1	5200

実施例 1.8.3.1 実施例 1.8.3 で得られた表面修飾粉体 1.0 g を 100 mL のナス型フラスコに取り、これにリン酸緩衝液 (pH 3.0) 50 mL によく分散させ、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジミド塩酸塩 1 g およびリバーゼ 1 g を加えて、室温で 24 時間放置した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらに水 500 mL で洗净し、脱気乾燥を行いリバーゼ結合シリカゲルを得た。

実施例 1.8.4.1 実施例 1.8.4 で得られた表面修飾粉体 5.0 g を 200 mL のナス型フラスコに取り、これにヨウ化エチル 100 mL を加えて窒素ガス 100 mL/min を流しながら油浴中で 2 時間 80 °C で加热還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 500 mL で洗净し、脱気乾燥を行い四級アンモニウム塩で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填

し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相として 1 mM フタル酸 (pH 3.4) を流速 1.5 mL/min で流し、酢酸、乳酸、コハク酸およびギ酸の標準混合物を注入し、E C 検出器を用いて検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
酢酸	1.3	5000
乳酸	3.6	5100
コハク酸	4.6	4900
ギ酸	5.7	5000

実施例 1.9 実施例 1 のシリコーンポリマー被覆シリカゲル 100 g およびアンモニア水をデシケーターに入れ 80 °C 4 時間加热する。これを 0.1 N 塩酸を含んだエタノール水溶液で洗净する。

この粉末 100 g を 500 mL のナス型フラスコに

取り、これに3-シアノプロビルジメチルクロロシラン30gおよびトルエン300mLを加えて油浴中で6時間110℃で加热還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、さらにアセトン1000mLで洗净し、脱気乾燥を行いスペーサー基付加シリカゲルを得た。

実施例1.9.1 実施例1.9で得られた表面修飾粉体50gを200mLのナス型フラスコに取り、これに1.5mol/L過ヨウ酸ナトリウム水溶液100mL(pH8.5)および過マンガン酸カリウム1.5gを加えて油浴中で2時間100℃で加热した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いカルボキシ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体3gをパッカーとポンプを用い、内径4.6mmおよび長さ25cmのステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相として0.025%リン酸-50mMリン酸一カリウムを流

速1mL/minで流し、ノルエビネフリン、エビネフリンおよびドーペミンの標準混合物を注入し、UV検出器を用いて254nmで検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
ノルエビネフリン	5.2	4400
エビネフリン	6.1	4600
ドーペミン	10.2	4500

実施例1.10 実施例1のシリコーンポリマー被覆シリカゲル100gおよびアンモニア水をデシケーターに入れ80℃4時間加热する。これを0.1N塩酸を含んだエタノール水溶液で洗净する。

この粉末100gを500mLのナス型フラスコに取り、これにアミノプロビルトリメトキシシラン30gおよび水200mLを加えて2時間室温で搅拌した後、グラスフィルター(G-4)を用いて

滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いスペーサー基付加シリカゲルを得た。

実施例1.10.1 実施例1.10で得られた表面修飾粉体10gを100mLのナス型フラスコに取り、これにリン酸緩衝液(pH3.0)50mLによく分散させ、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロビル)カルボジミド塩酸塩1gおよびリバーゼ1gを加えて、室温で24時間放置した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、さらに水500mLで洗净し、脱気乾燥を行いリバーゼ結合シリカゲルを得た。

実施例1.11 実施例1のシリコーンポリマー被覆シリカゲル100gおよびアンモニア水をデシケーターに入れ80℃4時間加热する。これを0.1N塩酸を含んだエタノール水溶液で洗净する。

この粉末100gを500mLのナス型フラスコに取り、これにテクロロプロビルトリメトキシシラン30gおよび水200mLを加えて2時間室温で搅拌した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いスペーサー

基付加シリカゲルを得た。

実施例1.11.1 実施例1.11で得られたスペーサー基付加シリカゲル50gを200mLのナス型フラスコに取り、これに塩化窒素50mL、ジクロルエタン100mLおよび塩化アルミニウム1gを加えて1時間-10℃で反応させた後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、さらにアセトン500mLで洗净し、脱気乾燥を行いアミノ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体3gをパッカーとポンプを用い、内径4.6mmおよび長さ25cmのステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてアセトニトリル/水(75/25)を流速2mL/minで流し、フルクトース、グルコース、サッカロース、マルトースおよびラクトースの標準混合物を注入し、RI検出器を用いて検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
フルクトース	2.9	7100
グルコース	3.6	5000
サッカロース	4.8	4900
マルトース	5.6	4900
ラクトース	6.4	5100

実施例1.11.2 実施例1.11で得られたスペーサー基付加シリカゲル50gを200mLのナス型フラスコに取り、これに1mol/L亜硫酸ナトリウム100mLを加えて5時間100℃で加热還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いスルフォン酸ナトリウムで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体3gをパッカーとポンプを用い、内径4.6mmおよび長さ25cmのステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相として

2M酢酸アンモニウム-酢酸(pH4.6)を流速1mL/minで流し、ウラシル、グアニン、アデニンおよびシトシンの標準混合物を注入し、UV検出器を用いて254nmで検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
ウラシル	6.1	4900
グアニン	9.4	5100
アデニン	15.0	5000
シトシン	18.3	5000

実施例1.11.2.1 実施例1.11.2で得られた表面修飾粉体50gを200mLのナス型フラスコに取り、これに0.1N塩酸100mLを加えて油浴中で2時間100℃で加热還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いスルフォン基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体3gをパッカーとポンプを用い、内径4.6mmおよび長さ25cmのステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてクエン酸リチウム緩衝液および反応試薬としてニンヒドリン試薬をそれぞれ流速0.5mL/minで流し、ホスホセリン、尿素およびアスパラギン酸の標準混合物を注入し、VIS検出器を用いて570nmで検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
ホスホセリン	4.2	5000
尿素	8.3	4800
アスパラギン酸	12.0	4900

スコに取り、これに1mol/Lシアノ化水素水溶液100mLを加えて6時間100℃で加热還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いシアノ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体3gをパッckerとポンプを用い、内径4.6mmおよび長さ25cmのステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてエタノール/ヘキサン(10/90)を流速2mL/minで流し、エストロン、エストラディオール、ヒドロコルチゾンおよびデキサメタゾンの標準混合物を注入し、UV検出器を用いて254nmで検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

以下余白

実施例1.11.3 実施例1.11で得られたスペーサー基付加シリカゲル50gを200mLのナス型フラ

試料	保持時間(分)	理論段数
エストロン	3.8	6500
エストラディオール	4.1	6600
ヒドロコルチゾン	7.5	6400
デキサメタゾン	8.3	6300

実施例1.12 実施例1のシリコーンポリマー被覆シリカゲル 100g およびアンモニア水をデシケーターに入れ 80°C 4時間加熱する。これを 0.1 N 塩酸を含んだエタノール水溶液で洗浄する。

この粉末 100g を 500mL のナス型フラスコに取り、これに (N,N-ジエチル-3-アミノブロビル) トリメトキシシラン 30g および水 200mL を加えて 2 時間室温で攪拌した後、グラスフィルター (G-4) を用いて濾過し、水洗後、脱気乾燥を行いスペーサー基付加シリカゲルを得た。

実施例1.12.1 実施例1.12で得られた表面修飾粉体 50g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにヨウ化エチル 100mL を加えて窒素ガス 100

mL/min を流しながら油浴中で 2 時間 80°C で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて濾過し、さらにアセトン 500mL で洗浄し、脱気乾燥を行い四級アンモニウム塩で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6mm および長さ 25cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相として 1 mM フタル酸 (pH 3.4) を流速 1.5 mL/min で流し、酢酸、乳酸、コハク酸およびギ酸の標準混合物を注入し、EC 検出器を用いて検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

以下余白

試料	保持時間(分)	理論段数
酢酸	1.5	5000
乳酸	3.8	5000
コハク酸	4.6	4900
ギ酸	6.0	5000

実施例1.13 実施例1のシリコーンポリマー被覆シリカゲル 100g およびアンモニア水をデシケーターに入れ 80°C 4時間加熱する。これを 0.1 N 塩酸を含んだエタノール水溶液で洗浄する。

この粉末 100g を 500mL のナス型フラスコに取り、これにフェネチルトリメトキシシラン 30g および水 200mL を加えて 2 時間室温で攪拌した後、グラスフィルター (G-4) を用いて濾過し、水洗後、脱気乾燥を行いスペーサー基付加シリカゲルを得た。

実施例1.13.1 実施例1.13で得られたスペーサー基付加シリカゲル 50g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにカリウム-レブトキシド

0.5g およびベンタン 100mL を加え、さらに二酸化炭素を流速 50 mL/min で流しながら室温で 5 時間反応した後、グラスフィルター (G-4) を用いて濾過し、さらにアセトン 500mL で洗浄し、脱気乾燥を行いカルボキシ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3g をパッckerとポンプを用い、内径 4.6mm および長さ 25cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相として 0.025% リン酸 - 50 mM リン酸一カリウムを流速 1 mL/min で流し、ノエルビネフリン、エピネフリンおよびドーパミンの標準混合物を注入し、UV 検出器を用いて 254nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

以下余白

試 料	保持時間(分)	理論段数
ノルエビネフリン	5.3	3900
エビネフリン	5.9	3900
ドーバミン	9.8	4000

実施例 1.13.1.1 実施例 1.13.1で得られた表面修飾粉体 5.0 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにジイソブチル水素化アルミニウム 3.0 g およびジオキサン 100mL を加え 6 時間 0 ℃ で反応させた後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 500mL で洗净し、脱気乾燥を行った。十分乾燥した後、この粉体 5.0 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにトルエン 100mL およびヨウ素 0.5 g を加え、さらにアンモニアガスを流速 200mL/min で流しながら室温で 4 時間反応させた後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 500mL で洗净し、脱気乾燥を行いシアノ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてエタノール/ヘキサン (10/90) を流速 2 mL/min で流し、エストロン、エストラディオール、ヒドロコルチゾンおよびデキサメタゾンの標準混合物を注入し、UV 検出器を用いて 254nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試 料	保持時間(分)	理論段数
エストロン	4.0	6500
エストラディオール	4.6	6600
ヒドロコルチゾン	7.8	6700
デキサメタゾン	9.1	6400

実施例 1.13.2 実施例 1.13で得られたスペーサー基付加シリカゲル 5.0 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに過硝酸 5.0 mL および過硫酸 5.0 mL を加え 2 時間室温で反応させた後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行った。十分乾燥した後、この粉体 5.0 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに過塩酸 5.0 mL および鉄粉 0.5 g を加えて油浴中で 6 時間 100℃ で加热還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いアミノ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてアセトニトリル/水 (75/25) を流速 2 mL/min で流し、フルクトース、グルコース、サッカロース、マルトースおよびラクトースの標準混合物を注入し、RI 検出器を用いて検出し、クロマトグ

ラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試 料	保持時間(分)	理論段数
フルクトース	3.0	6900
グルコース	3.8	4800
サッカロース	4.6	4700
マルトース	5.2	4800
ラクトース	6.1	4800

実施例 1.13.3 実施例 1.13で得られたスペーサー基付加シリカゲル 5.0 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに 5% 発煙硫酸 100mL を加え油浴中で 4 時間 100℃ で加热還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いスルファン基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 5 cm のステン

レススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相としてクエン酸リチウム緩衝液および反応試薬としてニンヒドリン試薬をそれぞれ流速 0.5 mL/min で流し、ホスホセリン、尿素およびアスパラギン酸の標準混合物を注入し、VIS検出器を用いて 570nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

試料	保持時間(分)	理論段数
ホスホセリン	4.1	4900
尿素	8.2	4700
アスパラギン酸	12.0	4900

グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いスルファン酸ナトリウムで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体 3 g をパッカーとポンプを用い、内径 4.6 mm および長さ 25 cm のステンレススチール製カラムに平衡スラリー法で充填し、充填カラムを作成した。本カラムを高速液体クロマトグラフィーに接続した。移動相として 2 M 酢酸アンモニウム-酢酸(pH 4.6)を流速 1 mL/min で流し、ウラシル、グアニン、アデニンおよびシトシンの標準混合物を注入し、UV検出器を用いて 254 nm で検出し、クロマトグラムを得た。この結果、各ピークの保持時間と理論段数は以下の通りであった。

以下余白

実施例 1.13.3.1 実施例 1.13.3で得られた表面修飾粉体 50 g を 200 mL のナス型フラスコに取り、これに 1 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液 100 mL を加えて油浴中で 1 時間 100°C で加热還流した後、

試料	保持時間(分)	理論段数
ウラシル	6.0	4600
グアニン	9.0	4700
アデニン	14.2	4500
シトシン	17.1	4500

実施例 2 容量 100 mL の回転式ダブルコーン型反応槽(ステンレススチール製、保温ジャケット付き)にコバルト- τ -酸化鉄 10 kg を入れた。一方、この反応槽にステンレススチール管で直結した原液供給タンク(ステンレススチール製、保温ジャケット付き)にテトラメチルテトラハイドロジエンシクロテラシロキサン 5 kg を入れた。次に、系を真空ポンプで 100 mBq まで減圧した。 90°C に加熱した熱媒を循環ポンプで熱媒体加熱槽から反応槽と原液供給タンクの保温ジャケットに供給して、系の温度を 90°C に保った。反応槽の回転はタイマーにより 10 分間静置後 3 回転させることによって行ない、反応槽内でコバルト-

τ -酸化鉄を混合攪拌する操作を 10 時間繰り返した。その後、窒素ガスを系に導入して常圧に戻し、処理粉体 10.3 kg を探り出した。この処理粉体は、未処理のコバルト- τ -酸化鉄に見られる親水性が全くなく著しい疎水性を示し、そしてリナロール分解能は消失していた。

実施例 2.1 実施例 2 のシリコーンポリマー被覆コバルト- τ -酸化鉄 100 g を 500 mL のナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸 10 mL 、アリルグリシジルエーテル 100 mL およびイソプロピルアルコール 100 mL を加えて油浴中で 6 時間 80°C で加热還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、さらにアセトン 1000 mL で洗浄し、脱気乾燥を行いスペーサー基付加コバルト- τ -酸化鉄を得た。

実施例 2.1.1 実施例 2.1で得られたスペーサー基付加コバルト- τ -酸化鉄 50 g を 200 mL のナス型フラスコに取り、これにアンモニア水 100 mL を加えて油浴中で 4 時間 80°C で加热した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水

洗後、脱気乾燥を行いアミノ基で表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例2.1.2 実施例2.1で得られたスペーサー基付加コバルト- α -酸化鉄50gを200mLのナス型フラスコに取り、これに0.5mol/Lシアノ化水素水溶液100mLを加えて油浴中で4時間100°Cで加热還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、さらにアセトン500mLで洗净し、脱気乾燥を行いシアノ基で表面修飾した粉体を得た。

実施例3 容積100Lの振動型反応槽(ステンレススチール製、保温ジャケット付き)中に二酸化チタン5kgを入れた。その反応槽、およびそれに直結した容積10Lの処理液供給タンク(ステンレススチール製、保温ジャケット付き)の温度は、90°Cに加热した熱媒体を循環ポンプで熱媒体加热槽から各保温ジャケットに供給して90°Cとする。処理タンクにテトラメチルテトラハイドロジ

エンシクロテトラシロキサン500gを加え、処理液供給タンクに窒素ガスを2L/min供給して、処理液をバブリングさせた。なお、反応槽には凝縮器が取り付けてあり、窒素ガスがそこから放出され、未反応の処理剤が回収できるようになっている。また、反応槽は10分間隔で1分間回転させ、反応槽内で二酸化チタンを混合する操作を10時間繰り返し、処理粉体5.2kgを探り出した。この処理粉体は著しい疎水性を示し、リナロール分解能は消失していた。

実施例3.1 実施例3のシリコーンポリマー被覆二酸化チタン100gを500mLのナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸10mg、アリルグリシジルエーテル100mLおよびイソプロピルアルコール100mLを加えて油浴中で6時間80°Cで加热還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、さらにアセトン1000mLで洗净し、脱気乾燥を行いスペーサー基付加二酸化チタンを得た。

実施例3.1.1 実施例3.1で得られたスペーサー基付加二酸化チタン50gを200mLのナス型フラスコに取り、これに1mol/L亜硫酸ナトリウム水溶液100mLを加えて油浴中で4時間80°Cで加热した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いスルフォン酸ナトリウムで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例3.1.2 実施例3.1で得られたスペーサー基付加二酸化チタン50gを200mLのナス型フラスコに取り、これにモノグリセリン100mLおよび四フッ化ホウ素亜鉛0.1gを加えて油浴中で4時間100°Cで加热還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いモノグリセリンで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例3.1.3 実施例3.1で得られたスペーサー基付加二酸化チタン50gを200mLのナス型フ

ラスコに取り、これにジグリセリン100mLおよび四フッ化ホウ素亜鉛0.1gを加えて油浴中で4時間100°Cで加热還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いジグリセリンで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例3.1.4 実施例3.1.3で得られた表面修飾粉体と同様の方法を用いて酸化鉄、酸化亜鉛およびカオリンを得た。この3種の表面修飾粉体を用いて下記に示すカラミンローションを製造した。

(1) グリセリン	4.0%
(2) 表面修飾酸化鉄	0.15%
(3) 表面修飾酸化亜鉛	0.5%
(4) 表面修飾カオリン	1.0%
(5) カンファー	0.15%
(6) エタノール	14.0%
(7) 香料	適量
(8) 精製水	80.2%

(1)、(6)および(7)を入れて溶解した後、予

め(5)を溶解した(8)に(2)～(4)と共に加えてよくかきませ粉末を湿潤分散させてカラミンションを得た。

実施例3.2 実施例3のシリコーンポリマー被覆二酸化チタン100gを500mLナス型フラスコに取り、これに触媒としてトリプチルアミン・塩化白金酸塩10mL、p-ビニルアニリン50gおよびトルエン100mLを加えて油浴中で4時間110℃で加熱還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、さらにアセトン1000mLで洗浄し、脱気乾燥を行いスペーサー基付加二酸化チタンを得た。

実施例3.2.3 実施例3.2で得られたスペーサー基付加二酸化チタン50gを、濃塩酸10mLと水100mLの溶液の中に分散し5℃に冷却した。これに、亜硝酸ナトリウム2.0gを水20mLに溶解した溶液を加えてた。他方において、200mLビーカーに10%水酸化ナトリウム溶液60mLを入れ、β-ナフトール3.0gを加え溶解させ、5℃に冷却した。上記5℃に冷却したβ-ナ

フートル溶液中に、前記ジアゾニウム塩をかきませながら、きわめてゆっくりと添加すると赤色の粉体が得られた。これをグラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、さらに水500mL、次いでアセトン200mLで洗浄し、脱気乾燥を行い、赤色色素を結合した二酸化チタンを得た。

実施例4 雲母500gおよびテトラメチルテトラハイドロジエンシクロテトラシロキサン100gを別々の容器に入れてガス滅菌器カボカラライザーCL-30B(Fuji Electric Co. Ltd.)中に装入し、アスピレーターにより内側の圧力を100mmHgまで減圧し、温度を30℃に保った。

6時間後に空気を入れて常圧に戻した後、数回排氣し、処理粉体545gを得た。この処理粉体は著しい疎水性を示しリナロール分解能は消失していた。

実施例4.1 実施例4のシリコーンポリマー被覆雲母100gを500mLのナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸10mL、アリルグリシジルエーテル100mLおよびイソプロピルアル

コール100mLを加えて油浴中で6時間80℃で加熱還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、さらにアセトン1000mLで洗浄し、脱気乾燥を行いスペーサー基付加雲母を得た。

実施例4.1.1 実施例4.1で得られたスペーサー基付加雲母50gを200mLのナス型フラスコに取り、これにモノグリセリン100mLおよび四フッ化ホウ素亜鉛0.1gを加えて油浴中で4時間100℃で加熱還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いモノグリセリンで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例4.1.2 実施例4.1で得られたスペーサー基付加雲母50gを200mLのナス型フラスコに取り、これにジグリセリン100mLおよび四フッ化ホウ素亜鉛0.1gを加えて油浴中で4時間100℃で加熱還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いジグリセリンで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例5 容積100Lの回転式ダブルコーン型反応槽(ステンレススチール製、保温ジャケット付き)中に雲母チタン10kgを入れた。その反応槽、およびそれに直結した容積10Lの処理液供給タンク(ステンレススチール製、保温ジャケット付き)の温度は、90℃に加熱した熱媒体を循環ポンプで熱媒体加熱槽から各保温ジャケットに供給して90℃とする。処理タンクにテトラメチルテトラハイドロジエンシクロテトラシロキサン5kgを加え、処理液供給タンクに窒素ガスを2L/min供給して、処理液をバブリングさせた。なお、反応槽には凝縮器が取り付けてあり、窒素ガスがそこから放出され、未反応の処理剤が回収できるようになっている。また、反応槽は10分間隔で1分間回転させ、反応槽内で雲母チタンを混合する操作を10時間繰り返し、処理粉体10.2kgを探り出した。この処理粉体は著しい疎水性を示し、リナロール分解能は消失していた。

実施例5.1 実施例5のシリコーンポリマー被覆雲母チタン 100g を 500mL のナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸 1.0 g、アリルグリシジルエーテル 100mL およびイソプロピルアルコール 100mL を加えて油浴中で 6 時間 80°C で加热還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 1000mL で洗浄し、脱気乾燥を行いスペーサー基付加雲母チタンを得た。

実施例5.1.1 実施例5.1で得られたスペーサー基付加雲母チタン 50g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにモノグリセリン 150mL および四フッ化ホウ素亜鉛 0.1g を加えて油浴中で 4 時間 100°C で加热還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いモノグリセリンで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例5.1.2 実施例5.1で得られたスペーサー基付加雲母チタン 50g を 200mL のナス型フラ

スコに取り、これにジグリセリン 100mL および四フッ化ホウ素亜鉛 0.1g を加えて油浴中で 4 時間 100°C で加热還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いジグリセリンで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例6 カーボン 500g およびテトラメチルトラハイドロジエンシクロテトラシロキサン 100g を別々の容器に入れてガス滅菌器カボカラライザ-CL-30B (Fuji Electric Co. Ltd.) 中に装入し、アスピレーターにより内側の圧力を 100mHg まで減圧し、温度を 30°C に保った。

6 時間後に空気を入れて常圧に戻した後、数回排氣し、処理粉体 555g を得た。この処理粉体は著しい疎水性を示しリナロール分解能は消失していた。

実施例6.1 このシリコーンポリマー被覆カーボン 100g を 500mL のナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸 1.0 g、アリルグリシ

ジルエーテル 100mL およびイソプロピルアルコール 100mL を加えて油浴中で 6 時間 80°C で加热還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 1000mL で洗浄し、脱気乾燥を行いスペーサー基付カーボンを得た。

実施例6.1.1 実施例6.1で得られたスペーサー基付カーボン 50g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにモノグリセリン 100mL および四フッ化ホウ素亜鉛 0.1g を加えて油浴中で 4 時間 100°C で加热還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行いモノグリセリンで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例6.1.2 実施例6.1で得られたスペーサー基付カーボン 50g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにジグリセリン 100mL および四フッ化ホウ素亜鉛 0.1g を加えて油浴中で 4 時間 100°C で加热還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、水洗後、脱気乾燥を行い

ジグリセリンで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例7

青色 404 号 200g をジクロルメタン 800mL に分散、ハイドロジエンメチルポリシロキサン (分子量約3000) 6g を加えて 50°C で 2 時間加热還流した後、100°C でジクロルメタンを留去した。

実施例7.1 実施例7のシリコーンポリマー被覆青色 404 号 200g を 500mL のナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸 1.0 g、アリルグリシジルエーテル 100mL およびイソプロピルアルコール 100mL を加えて油浴中で 6 時間 80°C で加热還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 1000mL で洗浄し、脱気乾燥を行いスペーサー基付加青色 404 号を得た。

実施例7.1.1 実施例7.1で得られたスペーサー基付加青色 404 号 50g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにジグリセリン 100mL および

四フッ化ホウ素亜鉛 0.1 g を加えて油浴中で 4 時間 100°C で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにエタノール 500mL で洗浄し、脱気乾燥を行い表面修飾粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例 8

黄色酸化鉄 200 g を遊星型ボールミルに入れ 5 分間混合摩擦後、ハイドロジエンメチルポリシロキサン (分子量6000) 10 g を加えてさらに混合摩擦を 3 時間行った。

実施例 8.1 実施例 8 のシリコーンポリマー被覆黄色酸化鉄 200 g を 500mL のナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸 1.0 mL、アリルグリシジルエーテル 100mL およびイソプロピルアルコール 100mL を加えて油浴中で 6 時間 80°C で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 1000mL で洗浄し、脱気乾燥を行い表面修飾粉体を得た。

酸化鉄を得た。

実施例 8.1.1 実施例 8.1 で得られたスペーサー基付加黄色酸化鉄 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに 1 mol / L 亜硫酸ナトリウム水溶液 100mL を加えて油浴中で 4 時間 80°C で加熱した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 500mL で洗浄し、脱気乾燥を行い表面修飾粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例 9

メタル鉄粉末 100 g とテトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサン 50 g を別々の容器に入れ 80°C でデシケーターにて放置した。72 時間後にメタル鉄を取り出し重量を測定したところ 106 g の処理黄色酸化鉄が得られ、さらに 50°C の乾燥器に 24 時間放置したところ 103 g の処理メタル鉄が得られた。

実施例 9.1 実施例 9 のシリコーンポリマー被覆メタル鉄 100 g を 500mL のナス型フラスコに取

り、これに触媒として塩化白金酸 1.0 mL、アリルグリシジルエーテル 100mL およびイソプロピルアルコール 100mL を加えて油浴中で 6 時間 80°C で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 1000mL で洗浄し、脱気乾燥を行い表面修飾粉体を得た。

実施例 9.1.1 実施例 9.1 で得られたスペーサー基付加メタル鉄 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これにアンモニア水 100mL を加えて油浴中で 4 時間 80°C で加熱した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 500mL で洗浄し、脱気乾燥を行い表面修飾粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例 9.2 実施例 9 のシリコーンポリマー被覆メタル鉄 100 g を 500mL のナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸 1.0 mL、3-クロロプロピルジメチルビニルシラン 100mL およ

びイソプロピルアルコール 100mL を加えて油浴中で 6 時間 80°C で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらにアセトン 1000mL で洗浄し、脱気乾燥を行い表面修飾粉体を得た。

実施例 9.2.1 実施例 9.2 で得られたスペーサー基付加メタル鉄 50 g を 200mL のナス型フラスコに取り、これに 1 mol / L 亜硫酸ナトリウム 100mL を加えて 5 時間 100°C で加熱還流した後、グラスフィルター (G-4) を用いて滤過し、さらに水 500mL 次いでアセトン 500mL で洗浄し、脱気乾燥を行いスルホン酸ナトリウムで表面修飾した粉体を得た。

この得られた表面修飾粉体は、著しい親水性を示した。

実施例 10

コーディエライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 質セラミックスのモノリス粗体 10 g とテトラメチルシクロテトラシロキサン 10 g をデシケーター中に入れ、60°C で 3 日間放置した。その後モ

モノリス担体を取出し、80℃で6時間乾燥させ
10.2gの処理モノリス担体を得た。

実施例10.1

実施例10のシリコーンポリマー被覆モノリス担体10gを500mLのナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸10mg、アリルアルコール10mLおよびイソプロピルアルコール100mLを加えて油浴中で4時間80℃で加熱還流した後、グラスフィルター(G-4)を用いて滤過し、さらにアセトンで洗浄し、脱気乾燥を行いスペーサー基付加シリカゲルを得た。

実施例10.1.1 実施例10.1で得られたスペーサー基付加モノリス担体10gを200mLのナス型フラスコに取り、これに1.5mol/L過ヨウ酸ナトリウム水溶液50mL(pH8.5)および過マンガン酸カリウム0.3gを加えて油浴中で2時間100℃で加熱した後、アセトンで洗浄し、脱気乾燥を行いカルボキシル基で表面修飾したモノリス担体を得た。

実施例10.1.1.1

実施例10.1.1で得られたカルボキシル基で表面修飾したモノリス担体10gを抗B型肝炎ヒト免疫グロブリンの1重量%リン酸緩衝液(1/10M,pH8.0)200mLに浸漬した。その後N-ヒドロキシ-5-ノルボルネル-2,3-ジカルボキシミド500mgを加え24時間反応を行い生理食塩水にてよく洗浄した。こうして抗B型肝炎抗体固定化モノリス担体を得た。

特許出願人

株式会社 資生堂

特許出願代理人

弁理士 青木 朗

弁理士 西館 和之

弁理士 石田 敬

弁理士 森田 審一

弁理士 山口 昭之

弁理士 西山 雅也

第1頁の続き

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号
A 61 K 47/00	3 3 4	B-6742-4C D-6742-4C
	3 4 8	B-6742-4C D-6742-4C
B 01 J 20/26		6939-4G
B 05 D 7/24	3 0 2	Y-8720-4F
B 32 B 27/00	1 0 1	6762-4F
C 08 K 9/06	CAM	
	KCQ	A-6845-4J
C 09 C 3/12	CME	
	PCH	C-6770-4J
C 09 D 7/12	PSK	6845-4J
C 12 N 11/08		7329-4B
G 01 N 30/48		K-7621-2G

⑥発明者 小川 隆	神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
⑥発明者 中田 興亞	神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
⑥発明者 大津 裕	神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内

手 続 换 正 書 (方式)

昭和 62 年 4 月 10 日

特許庁長官 黒 田 明 雄 敬

1. 事件の表示

昭和 62 年 特許第 218 号

2. 発明の名称

改質固体材料

3. 换正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (195) 株式会社 賀 生 堂

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目 8 番 10 号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士 (6579) 青 木 朗
(外 5 名) 印

5. 换正命令の日付

昭和 62 年 3 月 31 日



方 式 